PLASMAUNTERSTÜTZTE ABSCHEIDUNG VON EISEN-, KOBALT-, NICKEL- UND RHODIUMFILMEN AUS METALLORGANISCHEN VERBINDUNGEN

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Angelika Etspüler
aus Freiburg / Brsg.

1989

CHIC.
LIBRARY
BOT.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543904_0058

PLASMAUNTERSTÜTZTE ABSCHEIDUNG VON EISEN-, KOBALT-, NICKEL- UND RHODIUMFILMEN AUS METALLORGANISCHEN VERBINDUNGEN

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Angelika Etspüler
aus Freiburg / Brsg.

1988

Tag der mündlichen Prüfung:	15.Oktober 1987
Dekan:	Prof.Dr.D. Mecke
1. Berichterstatter:	Prof.Dr.H. Suhr
2. Berichterstatter:	Prof.Dr.W. Rundel

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Suhr in der Zeit vom April 1984 bis August 1987 am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen durchgeführt.

Herrn Professor Dr. H. Suhr danke ich herzlich für die großzügige Förderung der Arbeit, die fruchtbaren Diskussionen und die wertvollen Anregungen und Ratschläge.

Meinen Eltern

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
EINLEITUNG		
1.	Plasmacharakteristik	1
1.1.	Definition eines Plasmas	1
1.2.	Ionisationsprozesse im Plasma	1
1.3.	Gleichspannungs- und Hochfrequenzentladung	3
2.	Abscheidungsverfahren	5
2.1.	Physikalische Verfahren	6
2.2.	Chemische Verfahren	7
3.	Plasmaunterstützte CVD-Verfahren	8
3.1.	Reaktorgeometrie	9
3.2.	Substrattemperatur	9
3.3.	Durchflußrate	10
3.4.	Leistung	11
3.5.	Druck	11
4.	Untersuchung der Filmeigenschaften	12
4.1.	Atomabsorptionsspektroskopie	12
4.2.	Elektronenmikroskopie zur chemischen Analyse	12
4.3.	Leitfähigkeit der Filme	13
4.4.	Ferromagnetismus	16
AUFGABENSTELLUNG		18
FILMABSCHEIDUNG		19
1.	Metallchelate als Ausgangsmaterial	19
1.1.	Allgemeine Informationen	19
1.2.	Vorversuche in Tunnelreaktor	20

1.3. Umsetzung einiger Metallchelate im Plattenreaktor 24
1.3.1. Versuche mit Eisen(III)-hexafluor-acetylacetonat 24
1.3.2. ESCA-Untersuchung der Filme hergestellt ausgehend von Eisen(III)-hexafluor-acetylacetonat 28
1.3.3. Massenspektroskopische Fragmentierung 35
1.3.4. Zusammenfassung der Ergebnisse der Umsetzung von Eisen(III)-hexafluor-acetylacetonat 37
1.3.5. Nickel(II)-acetylacetonat 39
1.3.6. Abscheidung von Rhodium 44

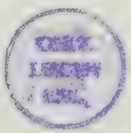
2. Carbonylverbindungen als Ausgangsmaterial 53
2.1. PACVD der Metallcarbonyle 53
2.2. Thermische Zersetzung 53
2.3. Experimentelles 56
2.3.1. Dampfdrucke der eingesetzten Verbindungen 56
2.3.2. Experimentelle Ausführung 56
2.4. Nickeltetracarbonyl 57
2.4.1. Einleitungssysteme 57
2.4.2. Thermische Versuche 58
2.4.3. Plasmaabscheidung von Nickelfilmen aus Nickeltetracarbonyl 59
2.5. Dikobaltoctacarbonyl 62
2.5.1. Thermische Versuche 62
2.5.2. Plasmaunterstützte Versuche 63
2.6. Eisen-Kobaltlegierungen 70
2.6.1. Versuchsbedingungen 70
2.6.2. Versuchsergebnisse 71
2.6.3. Oxidationsverhalten der Filme 72
2.7. Zusammenfassung 72
2.8. Nachbehandlung von Kobalt- und Nickelfilmen 76
2.9. Rasterelektronenmikroskopaufnahmen 78

2.10. Messung der Hysteresekurven 78
2.10.1. Magnetische Eigenschaften dünner Filme 78
2.10.2. Anwendung von magnetischen Filmen 82
2.10.3. Messung der Hysteresekurven einiger Filme 83

3. Metall-Polymerfilme 87
3.1. Herstellung von Metall-Polymerfilmen 87
3.2. Polymerisationsprozesse im Plasma 88
3.3. Dicyclopentadienyl-Nickel 89
3.3.1. Experimentelles 89
3.3.2. Auswertung der Versuche 90
3.4. Nickeltetracarbonyl und Propen 93
3.4.1. Experimentelles 93
3.4.2. Versuchsergebnisse 93
3.5. Dikobaltoctacarbonyl und Propen 95
3.5.1. Experimentelles 95
3.5.2. Versuchsergebnisse 95
3.6. Rasterelektronenmikroskop Aufnahmen der Polymerfilme 99

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Ausgangsverbindungen 101
2. Beschreibung der Apparatur 101
2.1. Der Sender 101
2.2. Tunnelreaktor 102
2.3. Parallelplattenreaktor 102
2.4. Plasmalab 80 106
3. Vorbehandlung vor Versuchsdurchführung 106
4. Analytik 107
4.1. Wägung 107
4.2. Atomabsorptionsspektroskopie 107
4.3. Kohlenstoffbestimmung 108
4.4. ESCA-Untersuchungen und Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen 108



4.5. Aufnahme der Hysteresekurven 108
4.6. Messung des Widerstandes 109
4.7. Schichtdickenmessung 110

ZUSAMMENFASSUNG 111

LITERATUR 115

Verzeichnis der Abkürzungen, soweit nicht im Text erläutert

V-Nr:	Versuchsnummer
L:	Leistung
T:	Temperatur
E.T.:	Elektrodentemperatur
D.:	Durchflußrate (g/h), bestimmt durch Ein- und Auswaage des Kolbens vor und nach dem Versuch
P.A.:	Anfangsdruck
P.E.:	Enddruck
Ar-P:	Druckerhöhung bei Zudossieren von Argon
H_2-P:	Druckerhöhung bei Zudossieren von Wasserstoff
K.T:	Temperatur des Vorratsgefäßes
t:	Versuchsdauer
A.R.:	Abscheidungsrate
S.D.:	Schichtdicke

EINLEITUNG

1. Plasmacharakteristik

1.1 Definition eines Plasmas (1,2)

Unter einem Plasma versteht man ein gasförmiges Vielteilchensystem, das aus Molekulen, Elektronen und freien Ionen besteht. Dieses Gas ist makroskopisch gesehen neutral, da die Zahl der positiven und negativen Ladungen gleich groß ist, jedoch elektrisch leitend. Man unterscheidet zwischen thermischen Plasmen bzw. Gleichgewichtsplasmen und Niederdruck- oder Nichtgleichgewichtsplasmen. Thermische Plasmen sind charakterisiert durch hohen Druck, hohen Ionisierungsgrad ($>10^{16}/cm^3$) und geringe kinetische Energie der Elektronen. Bei Nichtgleichgewichtsplasmen ist die Elektronenenergie hoch und der Ionisierungsgrad gering, d.h. das Gas besteht vor allem aus Neutralteilchen. Das System ist nicht im thermischen Gleichgewicht. Die Energieverteilung der freien Elektronen im Plasma gehorcht annähernd der Maxwell- Boltzmann Verteilung, wobei die schnellsten Elektronen Energien von 10 bis 30 eV aufweisen. Die Atome und Moleküle im Grundzustand besitzen Temperaturen, die etwas über 300 K liegen. Außerdem sind angeregte Atome und Moleküle vorhanden, deren Temperatur 400 K bis 1000 K beträgt, während die Elektronentemperatur bei 10^4 bis 10^5 K liegt. Thermodynamische Betrachtungsweisen sind deshalb bei Niederdruckplasmen keine große Hilfe bei der Vorraussage des Reaktionsverlaufs.

1.2 Ionisationsprozesse in der Entladung

Der Aufbau einer Gasentladung erfolgt durch die Beschleunigung der wenigen in einem Gas durch Photoionisation oder Feldemission vorhandenen freien Elektronen. Diese nehmen in einem elektrischen Feld Energie auf, und gewinnen dabei an kinetischer Energie. Wenn die zur Ionisation erforderliche Energie erreicht ist (i. allgemeinen > 7 eV), werden durch Ionisationsprozesse weitere Elektronen freigesetzt. Sie werden durch das elektrische Feld beschleunigt und können wiederum Ionisationsprozesse hervorrufen, was zu einem schnellen Aufbau der Glimmentladung fuhrt (4). Erfolgt die Bildung und der Verlust an

Ionen und Elektronen gleich schnell, d. h. ist ein stationärer Zustand erreicht, wird die Entladung selbständig.

Die Erzeugung von Ladungsträgern im Plasma kann durch verschiedene Prozesse erfolgen. Bei der Elektronenstoßionisation werden durch Stoß eines hochenergetischen Elektrons mit einem Atom oder Molekül ein Ion und ein zusätzliches Elektron gebildet. Bei der Penning Ionisation kehrt ein angeregtes Atom oder Molekül durch Stoß mit einem Partner, wobei dieser ionisiert wird, in den Grundzustand zurück. Auch durch Photoionisation kann die Erzeugung von Ladungsträgern erfolgen.

Elektronenstoß: $A + e \rightarrow A^+ + 2e$

Penning Ionisation: $A^* + B \rightarrow A + B^+ + e$

Photoionisation: $A + h\nu \rightarrow A^+ + h\nu + e$

Weitere mögliche Reaktionen, die durch Stoß mit einem Elektron bewirkt werden sind folgende

Dissoziation: $A_2 + e \rightarrow 2A + e$

Dissoziative Anlagerung: $A_2 + e \rightarrow A^- + A$

Dissoziative Ionisation: $A_2 + e \rightarrow A^+ + A + 2e$

Neben Stoßen zwischen Elektronen und Molekülen treten Stoße zwischen Molekül und Molekül, bzw Molekül und Atom auf. Zu diesen zählen, um einige Beispiele zu nennen, die Penning Dissoziation, wie auch die schon zuvor erwähnte Penning Ionisation, Ladungsübertragung, assoziative Abspaltung und Ion-Ion-Rekombination (5). Neben den Reaktionen zwischen Teilchen in der Gasphase treten Reaktionen von Teilchen mit Oberflächen auf (6).

1.3 Gleichspannungs- und Hochfrequenzentladung (7)

1.3.1. Gleichspannungsentladung

Eine Gleichspannungsentladung kann erzeugt werden, indem zwischen zwei Elektroden ein Potential angelegt wird. Innerhalb dieses Potentials bilden sich bei niedrigen Drücken verschiedene Leucht- und Dunkelzonen aus (Abb. 1.2.a). Werden die Elektroden einander angenähert, verringert sich die positive Säule, während Kathodendunkelraum und negatives Glimmen unberührt bleiben von diesem Vorgang. Bei weiterem Annähern der Elektroden verschwinden die positive Säule und der Faraday' sche Dunkelraum, wobei nur das negative Glimmen und der Dunkelraum direkt an jeder Elektrode zurückbleiben. Bei den meisten Verfahren, die in einer Glimmentladung durchgeführt werden, ist dies der Fall (Abb1.2.b) (8).

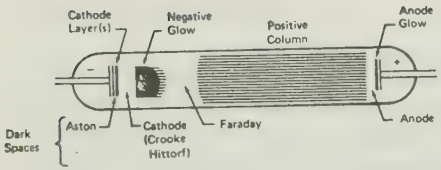


Abb. 1.2.a) Hell-Dunkelzonen in einer Glimmentladung

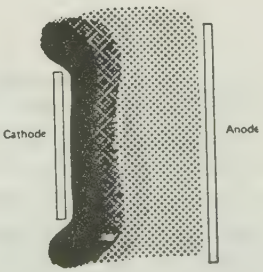


Abb. 1.2.b) Hell-Dunkelzonen bei Annäherung der Elektroden

Die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden zeigt keinen kontinuierlichen Verlauf. Das Plasmapotential V_p ist immer positiv, verglichen mit dem Potential von jeder beliebigen Oberfläche im Plasma (Abb.1.3.)(8), was auf die höhere Beweglichkeit der Elektronen, verglichen mit den Ionen zurückzuführen ist. In den Dunkelraumen an Kathode und Anode fällt das Potential auf die Elektrodenpotentiale ab. In diesem Bereich werden Elektronen und negative Ionen von der Oberfläche weg beschleunigt, während positive Ionen zur Elektrode hin beschleunigt werden.

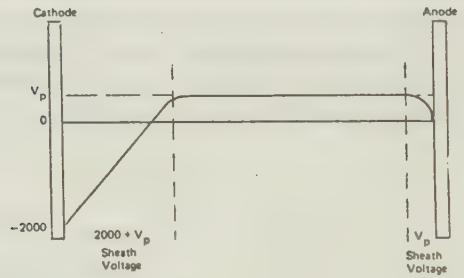


Abb. 1.3. Potentialverlauf zwischen Anode und Kathode (8)

1.3.2. Hochfrequenzentladung

Legt man ein Hochfrequenzfeld (> 1 MHz) zwischen den Elektroden an, so ist in der ersten Hälfte des Zyclus die eine Elektrode negativ und bewirkt einen Ionenstrom zu dieser Elektrode, während zur anderen Elektrode ein Elektronenstrom fließt. In der zweiten Hälfte fließen Ionenstrom und Elektronenstrom in die Gegenrichtung. Da jedoch die Beweglichkeit der Ionen kleiner ist als die der Elektronen, baut sich im Laufe von wenigen Zyclen ein negatives Potential an den Elektroden auf. Abbildung 1.4 zeigt das Strom- Spannungscharakteristikum für die Entstehung eines Self-Bias in einer Hochfrequenz Entladung.

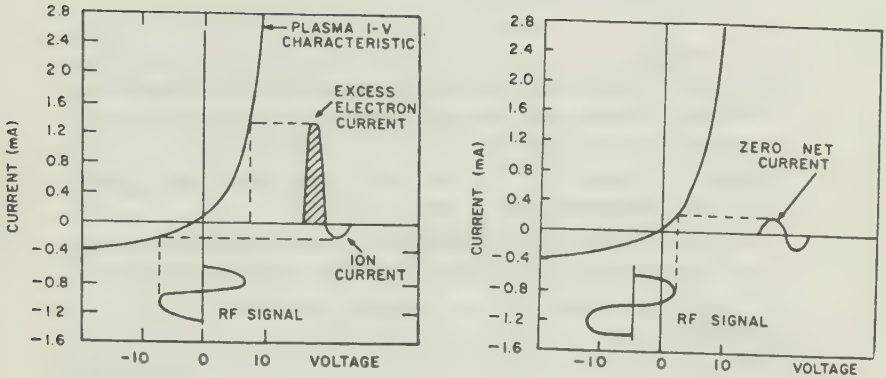


Abb. 1.4.) Ausbildung eines Self-Bias in einer Hochfrequenzentladung (9)

2. Abscheidungsverfahren

Es gibt zahlreiche Verfahren, die zur Filmbildung eingesetzt werden. Deshalb ist hier nur eine kurze Übersicht möglich. Grob klassifizieren lassen sie sich nach physikalischen und chemischen Techniken. Zu den physikalischen zählen zum Beispiel Aufdampfen, Sputtern und Molekularstrahl Epitaxie. Wichtige chemische Verfahren sind die autokatalytische und elektrochemische Abscheidung, reaktives Sputtern und die thermische Zersetzung organischer und anorganischer Verbindungen, wobei hier plasmaunterstützte und laserinduzierte Methoden wachsende Bedeutung gewinnen. Die Charakteristika von einigen dieser Verfahren sollen kurz beschrieben werden.

2.1. Physikalische Verfahren (11)

2.1.1. Aufdampfen

Hier wird das Ausgangsmaterial entweder induktiv, durch Widerstandsheizung, oder durch Elektronenstrahl erwärmt. Normalerweise arbeitet man dabei bei niedrigem Druck (10^{-6} - 10^{-7} Torr), um eine Verunreinigung der Filme möglichst gering zu halten. Das Wachstum der Filme erfolgt durch einen Kondensationsprozess der Atome auf dem Substrat (10).
Filme, die durch Aufdampfen hergestellt werden, weisen oft, was Kristallstruktur, optische und elektrische Eigenschaften angeht, eine geringe Perfektion auf.

2.1.2. Sputtern

Beim Sputtern wird eine Quelle (Target) mit hochenergetischen Partikeln bombardiert. Durch Übertragung der kinetischen Energie werden Atome und Ionen aus dem Target herausgeschlagen. Als hochenergetische Partikel verwendet man Ionen (meist Argon). Diese können in einer Glimmentladung gebildet werden. Außer Ionen entstehen beim Sputtern noch Sekundär-Elektronen und Sekundär-Ionen. In Abbildung 2.1. sind die Vorgänge beim Sputtern abgebildet.

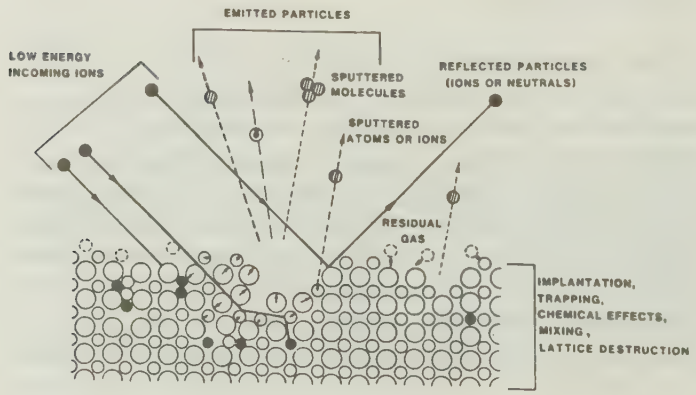


Abb. 2.1. : Vorgänge beim Sputtern (12)

Die Sputterausbeute ist definiert, als die Zahl von Atomen, die pro auftreffendem Ion aus einer Targetoberfläche herausgeschlagen werden.
Beim Reaktiv-Sputtern wird ein Gas zugegeben, das zur Verbindungsbildung führt. So werden zum Beispiel Metalloxide durch Sputtern mit Sauerstoff oder einem Gemisch aus Argon und Sauerstoff hergestellt.

2.2. Chemische Verfahren

2.2.1. Autokatalytische und elektrochemische Verfahren (13)

Bei der homogenen chemischen Reaktion werden mehrere Lösungen kurz vor der Verwendung zusammengemischt. Dabei enthält die eine Lösung das abzuscheidende Metall, während die andere Lösung aus einem reduzierenden Agens besteht.
Die autokatalytische Abscheidung unterscheidet sich von oben genanntem Prozeß dadurch, daß die Reduktion auf einer katalytisch aktiven Oberfläche stattfindet. Die Lösung enthält zum einen ein Metallsalz, zum anderen eine reduzierende Verbindung. Das abzuscheidende Metall muß selbst katalytisch wirksam sein, da sonst der Prozeß nach Abscheidung von einer Metallage zum Stillstand kommt. Bei der elektrochemischen Abscheidung erfolgt die Filmbildung durch Elektrolyse einer Salzlösung. Meistens wird dieses Verfahren zur Herstellung von Metallfilmen verwendet, wobei die Kathode das Substrat bildet.

2.2.2. CVD-Verfahren

Die Abscheidung mittels CVD- Verfahren ist seit über 100 Jahren bekannt. Entsprechend groß ist die Zahl der Übersichtsartikel auf diesem Gebiet (14-18).
CVD-Prozesse erfordern drei prinzipielle Vorgänge
- das Verdampfen des Ausgangsmaterials
- den Transport zum Substrat
- die thermische Zersetzung des Materials in der Nähe des Substrats oder auf dem Substrat

Dabei bestimmen verschiedene Prozeßparameter, wie die Durchflußrate, die Temperatur, Druckverhältnisse während der Abscheidung und Substratbeschaffenheit die Filmeigenschaften.

3. Plasmaunterstützte CVD- Verfahren (PACVD)

Bei der plasmaunterstützten Abscheidung von Filmen spielen eine Vielzahl von Parametern eine Rolle, die zu kontrollieren sind, um reproduzierbare Filmeigenschaften zu erhalten. So wird die Wachstumsrate eines Films von der Transportrate und der Rate der Oberflächenprozesse bestimmt. Damit kann die Wachstumsrate eine Funktion der Gaszusammensetzung, des Drucks, der Substrattemperatur und der Leistung sein. Ein kritischer Faktor ist die Kontrolle der Filmzusammensetzung. Geringfügige Verunreinigungen oder eine Änderung der Dichte können drastische Auswirkungen auf Filmeigenschaften, wie z.B. Leitfähigkeit, Brechungsindex, Reflexionsvermögen und magnetische Eigenschaften haben.

In Abbildung 3.1. sind die Parameter, die bei der Filmbildung von Bedeutung sind, zusammengefaßt. Auf einige Parameter wird im Folgenden eingegangen.

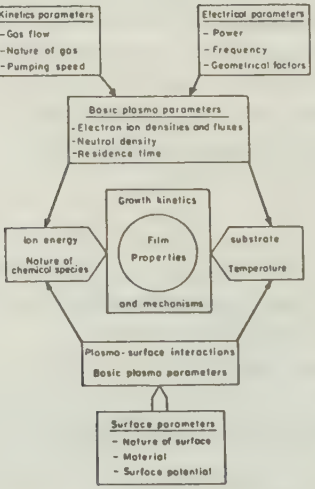


Abb. 3.1.) Zusammenstellung der verschiedenen Prozess-Parameter (15)

3.1. Reaktorgeometrie

Die Wahl des Reaktors hat einen starken Einfluß auf die Filmbildung. So hängen Stromungsprofile, Leistungsdichte und Potentiale stark von der Reaktorgeometrie ab (19, 20).

3.2. Substrattemperatur

Die Substrattemperatur wirkt sich auf das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Partikeln aus. Die Desorptionsgeschwindigkeit steigt mit zunehmender Temperatur. So kann eine Erhöhung der Temperatur zu größerer Reinheit der Filme fuhren, wenn die Adsorptionsenergie der Verunreinigungen geringer ist, als die der zur Filmbildung erwunschten Partikel.
Eine Temperaturerhöhung kann sich auch auf die Wachstumsrate der Filme auswirken. Mit zunehmender Temperatur sollte die Wachstumsrate abnehmen, da sich homogene und heterogene Keimbildung durch Adsorption auf dem Substrat durch Desorption verringert. Bei Temperaturen, die ausreichend Energie liefern für einen Bindungsbruch, kann es zu einer Überlagerung von CVD-Prozessen mit PACVD-Prozessen kommen. Dies kann zu einer Erhöhung der Abscheidungsrate fuhren. Vorraussetzung ist ein ausreichender Massentransport zum Substrat. Die Temperatur wirkt sich außerdem auf die Oberflächen- und Volumendiffusion von Teilchen aus. Eine Folge hoher Temperaturen sind deshalb Strukturveränderungen im Film. So kann eine höhere Perfektion der Kristallinität erreicht werden, aber auch Umwandlung zu neuen Strukturen. In Abbildung 3.2. ist die Abhangigkeit der Struktur bei Abscheidung unter Ionenbombardement von dem Quotienten aus Substrattemperatur (T) und Schmelztemperatur (Tm) und dem Druck dargestellt (12).

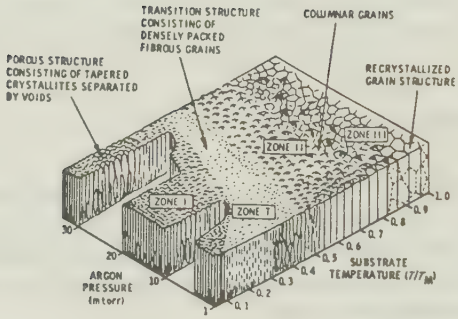


Abb. 3.2.: Abhangigkeit der Struktur vom Verhaltniss T/Tm und dem Druck (12)

3.3. Durchflußrate

Die Durchflußrate durch die Apparatur muß variiert werden, ohne den Gesamtdruck oder, bei Mehrkomponentensystemen, den Partialdruck zu verändern, um die Auswirkung dieses Parameters beschreiben zu können.
Die Durchflußrate wirkt sich auf den Transport reaktiver Spezies zum Substrat hin aus. Damit kann eine Erhöhung der Durchflußrate zu einer Erhöhung der Abscheidungsrate führen. Auch auf die Aufenthaltsdauer von Teilchen im Plasma wirkt sich die Durchflußrate aus. Wenn in der Gasphase gebildete Teilchen für die Filmbildung maßgeblich sind, kann die Erhöhung der Durchflußrate zu einer Abnahme der Abscheidungsrate führen.

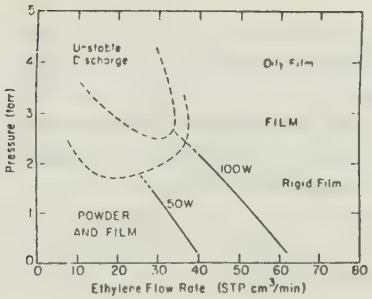


Abb. 3.3. : Auswirkung der Durchflußrate und des Drucks auf die Filmbildung bei der Polymerisation von Ethen (21)

3.4. Leistung

Die Leistung beeinflußt sowohl die Elektronenenergieverteilung im Plasma als auch die Energie der Ionen. Dies wirkt sich auf die Zahl und Art der Teilchen aus, die im Plasma gebildet werden. Damit wird die Abscheidungsrate und die Filmzusammensetzung verändert (19).
Angaben bezüglich der Leistung müssen immer auf die Reaktorgeometrie, den Druck und die Durchflußrate bezogen werden. Vergleichende Aussagen können nur getroffen werden, wenn man diese Parameter konstant hält.

3.5. Druck

Der Druck in der Apparatur ist ein Maß für die Teilchendichte. Diese wirkt sich auf die mittlere freie Weglänge aus. Mit zunehmendem Druck nimmt die mittlere freie Weglänge der Teilchen ab. Dies führt zu einer Änderung der Energieverteilung. Die Einzelenergie der Teilchen wird kleiner. Ob bevorzugt Gasphasenprozesse oder Oberflächenprozesse ablaufen, hängt von der Anzahl reaktiver Teilchen in der Gasphase ab. Bei hoher Teilchendichte erhält man häufig statt Filmbildung eine pulverige Abscheidung, da die Reaktionen in der Gasphase ablaufen. Bei zu niedrigen Drücken hingegen wird die Entladung ungleichmäßig. Eine unregelmäßige Filmbildung ist die Folge.

4. Untersuchung von Filmeigenschaften

Die Methoden zur Untersuchung von Filmeigenschaften und Filmzusammensetzung sind zahlreich. Die Verfahren, die im Laufe der Arbeit angewendet wurden, werden hier kurz beschrieben.

4.1. Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

AAS ermöglicht die quantitative Analyse der meisten Elemente. Eine Lösung, die diese Elemente in geringer Konzentration enthält, wird in die Dampfphase überführt. Dies kann durch eine Flamme erreicht werden, durch Erhitzen im Graphitrohr oder durch Kathodenzerstäubung. Der Dampf enthält die zu bestimmenden Elemente als freie Atome. Das Meßverfahren beruht auf der Resonanzabsorption, d.h. eine Lichtquelle emittiert Strahlung des zu bestimmenden Elements. Dieses kann die Strahlung absorbieren, und dadurch vom Grundzustand in den angeregten Zustand überführt werden. Gemessen wird die Absorption der Strahlung. Durch Eichung mit einer Maßlösung kann die Konzentration des Elements im Dampf bestimmt werden (22).

4.2. Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (ESCA)

Mittels ESCA oder, synonym, XPS (X-Ray-Photoelectron-Spectroscopy) können alle Elemente außer Wasserstoff und Helium nachgewiesen werden. Bei der ESCA-Analyse werden Elektronen mittels weicher Röntgenstrahlung aus einer inneren Bahn des Atoms herausgeschlagen. Gemessen wird die kinetische Energie dieses Photoelektrons. Bei Kenntnis der Röntgen-Anregungsenergie kann die Bindungsenergie des Elektrons bestimmt werden. Diese wiederum erlaubt Aussagen über den Oxidationszustand und die chemische Umgebung des Atoms.
Problematisch ist die Tiefenauflösung bei ESCA- Untersuchungen. Angeregte Photoelektronen erleiden auf ihrem Weg durch den Festkörper inelastische Streuvorgänge, was zu einer begrenzten mittleren freien Weglänge im Festkörper führt. Die Austrittstiefe (die Schichtdicke aus der 63 % der Intensität der Photoelektronen stammt) ist dadurch auf 5 bis 50 Å begrenzt. Die Informationstiefe

-das ist die Schichtdicke aus der 93 % der Informationen stammen - liegt bei 5 bis 150Å. Weist ein Film einen Gradienten in der Zusammensetzung auf, erhält man ohne Abtrag des Films unterhalb von 150 Å keine Informationen mehr über diesen. Da die Intensität der Signale von der Austrittstiefe abhängt, werden im Bereich von 5 bis 150 Å die Ergebnisse verfälscht. Ein dünner Oxidfilm auf der Oberfläche einer Schicht würde auf Grund der geringen Austrittstiefe stöchiometrisch einen zu hohen Sauerstoffgehalt ergeben. Somit ist eine quantitative Auswertung von ESCA-Spektren problematisch. Bei der Bestimmung der Atomverhältnisse über die relativen Intensitäten der Signale zueinander, muß ein Gradient im Film in Betracht gezogen werden (23).

4.3. Leitfähigkeit der Filme (24,25)

Die Leitfähigkeit von Metallen beruht auf dem Vorhandensein von Leitungselektronen, die entweder ein nicht vollständig gefülltes Leitungsband besetzen oder ein leeres Leitungsband, das mit dem Valenzband überlappt.
Für den Widerstand eines Metalls ist die Streuung der Elektronen durch das Gitter verantwortlich. Die durchschnittliche Entfernung, die sie ohne Stöße mit Gitteratomen zurücklegen können, ist maßgeblich für den Widerstand. Selbst bei einem Gitter, das keine Strukturdefekte oder Fremdatome aufweist, ist die mittlere freie Weglänge begrenzt, da die Gitteratome um ihre mittlere Position schwingen. Die Gitterschwingungen sind temperaturabhängig, und somit auch der Widerstand. Für die meisten Metalle erhält man oberhalb von 25 °C eine annähernd lineare Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur.
Neben Phononenstreuung (Streuung an Gitterschwingungen) können im Festkörper weitere Streuzentren für die Ladungsträger vorhanden sein

- Fremdatome als Störstellen
- Leerstellen, Zwischengitterbesetzung, Versetzungen (Dislokationen)
- Korngrenzen und Oberflächen

Ein Fremdatom in einem Metallgitter besitzt meist eine effektive elektrische Ladung, die sich von der der Gitteratome unterscheidet, selbst wenn beide dieselbe Valenz haben. Es wirkt damit als eine Quelle für die Streuung von Elektronen.

So zeigen Legierungen eine Abhängigkeit des Widerstandes von der Zusammensetzung. In Abbildung 4.1.a) ist dies für eine Eisen/Kobalt Legierung dargestellt (26). In Abbildung 4.1.b) ist die Auswirkung von Sauerstoff im Film auf den Widerstand eines Tantalfilms dargestellt (27).

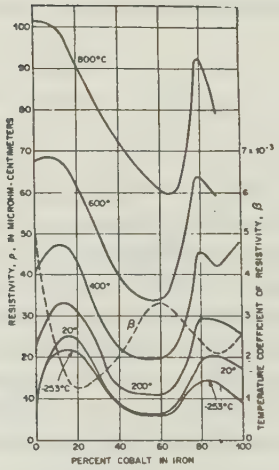


Abb 4.1.a): Widerstand in Abhängigkeit vom Verhältnis von Eisen zu Kobalt

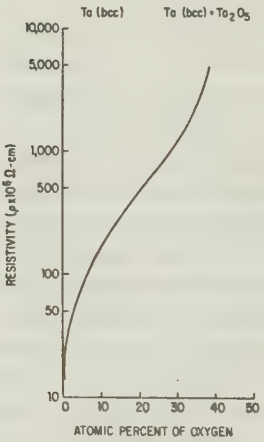


Abb 4.1.b): Widerstand eines Tantalfilms als Funktion des Sauerstoffgehalts

Fehlstellen, Gitterverschiebungen und Korngrenzen haben normalerweise nur geringe Auswirkungen auf den Widerstand von Filmen. So steigt der Widerstand um 1 bis 5 μΩcm pro Atomprozent Fehlstellen oder Gitterverschiebungen.
Nach der Matthiessen Regel kann der Filmwiderstand in erster Näherung als additiv zusammengesetzt aus den Beträgen der einzelnen Komponenten betrachtet werden.
Der Gesamtwiderstand ist damit also: $r = r_T + r_D + r_F$, wobei r_T den Beitrag der

Streuung an Gitterschwingungen, r_D an Gitterfehler und r_F an Fremdatomen beschreibt (28).

Bei dünnen Filmen sind noch einige weitere Beiträge mitzuberücksichtigen. So zeigt sich, daß der Widerstand eines Films steigt, wenn die Schichtdicke so dünn wird, daß sie in den Bereich der mittleren freien Weglänge der Elektronen kommt. Bei den meisten Metallen beträgt diese etwa 1000 Å. Unterhalb von 300 Å erhält man meist eine starke Zunahme des Widerstands. Dies ist zum einen auf eine Streuung der Elektronen an der Filmgrenze zurückzuführen, jedoch muß mitberücksichtigt werden, daß hier häufig ein nicht geschlossener Film vorliegt (Inselbildung)(29, 30).

Eine thermische Nachbehandlung von dünnen Filmen führt oft zu einer Abnahme des Widerstandes. Dabei spielen vermutlich eine Glättung der Oberfläche, eine Verringerung der Gitterfehler, eine Änderung der Korngröße und bei sehr dünnen Filmen eine Änderung der Inselbildung eine Rolle.

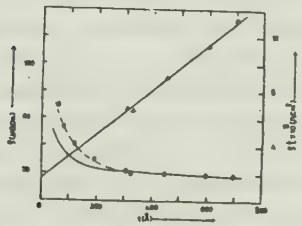


Abb. 4.2. : Widerstand eines Nickelfilms in Abhängigkeit von der Schichtdicke (31)

4.4. Ferromagnetismus

Ferromagnetische Schichten weisen typische Eigenschaften bezüglich der Magnetisierung M in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld H auf. Sie besitzen eine nicht lineare Abhängigkeit der Magnetisierung M, die für $H \rightarrow 0$ endlich bleibt. Das Auftragen von M gegen H ergibt die Hysteresekurve, wobei die Kurve für die Primärmagnetisierung als Neukurve bezeichnet wird. Die prinzipielle Einteilung von ferromagnetischen Substanzen erfolgt nach hart- und weichmagnetischen Werkstoffen, wobei für die Einteilung die Größe der Koerzitivfeldstärke (die Feldstärke, bei der die Magnetisierung Null wird) maßgeblich ist. Weichmagnetische Materialien besitzen eine Koerzitivfeldstärke von < 10 A/cm, hartmagnetische von >100 A/cm. Materialien, die im Zwischenbereich liegen gelten als halbharte. Weichmagnetische Materialien sind z.B. Eisen, Eisen- Nickel- Legierungen und Eisen- Kobalt-Legierungen, aber auch eine Reihe von Ferriten, wie NiZn-Ferrite. Zu den typischen hartmagnetischen Werkstoffen zählen die verschiedenen AlNiCo-Legierungen, die je nach Zusammensetzung unterschiedliche Koerzitivfeldstärken aufweisen (32).

Das Auftreten von Ferromagnetismus setzt vorraus, daß sich die magnetischen Bahnmomente der Elektronen nicht kompensieren, d.h. es muß eine unausgefüllte innerer Schale im Atom vorhanden sein. Dies ist eine nötige, jedoch keine hinreichende Bedingung. Eine zusätzliche Wechselwirkung ist erforderlich. Diese Wechselwirkung wird als Austauschwechselwirkung bezeichnet und kann durch das Austauschintegral beschrieben werden. Dieses hängt vom Abstand der Atome im Gitter ab. Bei großen Abständen ist die Wechselwirkung gleich null (33).

In einem Kristallgitter gibt es verschiedene schwere und leichte Richtungen der Magnetisierung (Magnetismus ist eine anisotrope Eigenschaft des Kristalls). Betrachtet man nur die leichten Richtungen des Kristalls, und untersucht die Magnetisierung in diese Richtung erhält man folgendes:

Die Spins werden in der leichten Richtung parallel zueinander ausgerichtet (in Folge der Austauschwechselwirkung). Sind alle Spins in der leichten Richtung zueinander parallel ausgerichtet, erreicht das Austauschintegral ein Minimum.

diesem Fall entsteht eine große magnetische Energie, da sich zwei benachbarte gleichnamige Pole abstoßen.

Der Kristall wird deshalb einen Zustand einnehmen, bei dem die spontane Magnetisierung in die leichte Richtung zeigt. Außerdem wird sich die Magnetisierung im Kristall in planparallele Weiß'sche Bezirke unterteilen, die antiparallel zueinander orientiert sind. Beim Übergang von einem Bezirk zum nächsten, werden die Weiß'schen Bezirke jedoch nicht sofort um 180^0 gedreht, sondern es besteht eine Übergangsschicht, die Blochwand, in der die Spins allmählich um 180^0 gedreht werden. Beim Anlegen eines äußeren Feldes wachsen die Weiß'schen Bezirke mit einer Magnetisierung in Feldrichtung durch Drehung der Blochwände in Magnetisierungsrichtung. In schwachen Feldern findet diese Drehung kontinuierlich statt, während in starken Feldern die Blochwände ihre Lage sprungartig verändern.

AUFGABENSTELLUNG

Die Umsetzung von chemischen Verbindungen in der Hochfrequenzentladung wird schon seit Jahrzehnten untersucht. Vor allem die Abscheidung von Filmen gewinnt auf dem Gebiet der Mikroelektronik, der Optik und der Solarenergie zunehmend an Bedeutung. Die plasmaunterstützte Abscheidung von Silicium-, Siliciumdioxid- und Siliciumnitrid-Filmen wurde ausführlich untersucht (34). Dabei hat sich gezeigt, daß eine Vielzahl von Faktoren die Filmeigenschaften beeinflußt.

Wenig ist bisher bekannt über die Abscheidung von Metallfilmen und Metall-Polymerfilmen ausgehend von metallorganischen Verbindungen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten anhand von einigen Verbindungen der Einfluß verschiedener Parameter auf die Filmbildung und die Filmeigenschaften untersucht werden, auch im Hinblick auf die Abscheidung von Filmen mit möglichst hohem Metallgehalt. Da Leistung, Substrattemperatur und Zusammensetzung der Gasphase von großer Bedeutung sind, sollte vor allem deren Auswirkung geprüft werden. Es sollten die Reaktionen einiger 2.4.-Diketoverbindungen und einiger Carbonylverbindungen von Eisen, Kobalt, Nickel und Rhodium im Plasma untersucht werden.

FILMABSCHEIDUNG

1. Metallchelate als Ausgangsmaterialien

1.1. Allgemeine Informationen

Die 2.4 -Diketoverbindungen von Eisen, Kobalt und Nickel weisen eine oktaedrische Koordination auf. Das Eisen (III) ist mit drei Diketogruppen koordinativ abgesättigt. Bei Kobalt(II) und Nickel(II) können sich in trans-Stellung Wasser oder andere basische Liganden anlagern. Die wasserfreien Verbindungen liegen normalerweise in trimerer Form oder, bei Kobalt(II)-acetylacetonat, in tetramerer Form vor (35, 36).
Die Sublimationstemperaturen der Acetylacetonato- bzw. der Hexafluoracetylacetonato-Verbindungen sind, ausgenommen von Eisenhexafluoracetylacetonat, relativ hoch. So werden für Fe(III)-acetylacetonat Sublimationstemperaturen von 95 ^{o}C bei einem Druck von 150 bis 300 mTorr angegeben(37), für Ni(II)- acetylacetonat 111 ^{o}C, für Co(II)-acetylacetonat 88 ^{o}C, und Eisen(II)-acetylacetonat wird als nicht flüchtig angegeben (38). Diese Verbindungen zeichnen sich durch eine relativ große Temperaturstabilität aus. So zersetzt sich das Nickelacetylacetonat erst bei 230 ^{o}C (39,40). Dampfdruckkurven für die Acetylacetonate von Eisen, Kobalt und Nickel veröffentlichte E.W. Berg (41). Die Sublimationstemperaturen der Hexafluor-Verbindungen liegen geringfügig niedriger (42).
Die thermische Zersetzung von Acetylacetonato-, Trifluoracetylacetonato- und Hexafluoracetylacetonato-Verbindungen einiger Metalle verwendete man schon mehrfach zur Herstellung von Metallschichten. So wurden Nickelschichten in einem Gemisch aus Argon und Wasserstoff ausgehend von Nickel(II)-hexafluor-acetylacetonat · $2H_2O$ hergestellt (43). Die Abscheidung der Oxide verschiedener Metalle (z.B. Hafnium, Zirkonium und Eisen) (44) und von Eisen und Nickel (45) erfolgte in Sauerstoffatmosphäre bei Temperaturen zwischen 300 und 525 ^{o}C . Ausgangsmaterial waren die Trifluoracetylacetonato- und Acetylacetonato-Verbindungen dieser Metalle. Die Abscheidung von Nickel und Nickel-Zink-Ferriten konnte bei 330 bis 550 ^{o}C und einer Nachbehandlung bei 1000 ^{o}C durchgeführt werden (46). Auch für Spray-Pyrolyse-Verfahren wurden Acetylacetonato-Verbindungen eingesetzt (47,48). Im Plasma setzte man bisher die Acetylacetonate

von Eisen und Kobalt um (49).

1.2. Vorversuche im Tunnelreaktor

Für die Umsetzung der Chelate wurde ein Tunnelreaktor verwendet (Abb. 2.1., S.102). Da dieser Reaktor leicht zu beheizen ist, eignet er sich besonders gut für Verbindungen mit geringem Dampfdruck. In diese Katogerie fallen die in den folgenden Versuchen verwendeten Acetylacetonato- und Hexafluoracetylacetonato-Verbindungen von Eisen, Kobalt und Nickel.
Um den Tunnelreaktor zu erwärmen, wurden Vorratskolben, Zuleitung und das mit Glassubstraten bestuckte Reaktionsrohr mit elektrischen Heizbandern umwickelt. Die Größe der Glassubstrate betrug 2 cm auf 0,5 cm. Sie wurden der Länge nach im Reaktor plaziert.

Ausgangsmaterialien bei dieser Versuchsreihe waren folgende Verbindungen (IUPAC-Nomenklatur und gängige Bezeichnung für die Ausgangsverbindungen):

— Eisen(III)- 2,4-pentandionat
Eisen (III)-acetylacetonat — Fe(III)-acac

— Eisen(III)-1.1.1-5.5.5-hexafluor-2.4-pentandionat
Eisen(III)-hexafluoracetylacetonat — Fe(III)-hFacac

— Kobalt(II)-2.4-pentandionat
Kobalt(II)-acetylacetonat — Co(II)-acac

— Kobalt(II)-1.1.1-5.5.5-hexafluor-2.4-pentandionat
Kobalt(II)hexafluoracetylacetonat — Co(II)-hFacac

— Nickel(II)-2.4-pentandionat
Nickel(II)- acetylacetonat — Ni(II)-acac

— Nickel(II)-1.1.1-5.5.5-hexafluor-2.4-pentandionat
Nickel(II)-hexafluoracetylacetonat — Ni(II)-hFacac

1.2.1. Versuchsergebnisse

Bei den Vorversuchen stellte sich die Frage, inwieweit sich im Tunnelreaktor der Metallgehalt im Vergleich zur Ausgangsverbindung verändert. Es zeigte sich, daß in Abhängigkeit von der Lage der Substrate im Tunnelreaktor, Filme mit unterschiedlichem Metallgehalt entstehen. In allen Versuchsreihen wurden die höchsten Metallgehalte im Bereich zwischen Kolben und Induktionsspule gefunden. Zwischen Spule und Pumpe waren die Träger meistens überhaupt nicht beschichtet. Eine Polymerabscheidung erfolgt jedoch auch noch unter der Spule auf den Glassubstraten auf dem Boden des Tunnelreaktors.

Analysiert wurde jeweils ein Plättchen vor der Spule (d.h. zwischen Vorratskolben und Spule) im Abstand von 7 cm, von 5 cm und in einigen Fällen Plättchen mit einem Abstand von 3 cm von der Spule. Die Lage der Plättchen ist in den Tabellen mit L.Pl. 1, 2 und 3 durchnummeriert, wobei 1 einem Abstand von der Spule von 7 cm entspricht, 2 von 5 cm und 3 von 3 cm. Die Versuchsdauer lag in allen Fällen bei etwa 2 h. Der Argon-Flow und der Wasserstoff-Flow wurden so eingestellt, daß die Druckerhöhung in der Apparatur bei 135 bis 140 mTorr lag. Die Temperatur des Heizbandes wurde so reguliert, daß sie in etwa der Temperatur des Vorratsgefäßes entsprach.

Tabelle 1.1. : Umsetzung der Metallchelate im Tunnelreaktor

$Fe(acac)_3$

V-Nr	L (W)	Ar-P (mTorr)	H_2-P (mTorr)	%Fe	L.Pl.
1	20	135	---	32	1
				23	2
2	20	50	90	30	1
				28	2

K.T.:V-Nr1: 120 °C, V-Nr.2: 150 °C

$Fe(hFacac)_3$

V-Nr	L (W)	Ar-P (mTorr)	H_2-P (mTorr)	%Fe	L.Pl
1	20	135	---	15	1
				14	2
				9	3
2	20	50	90	22	1
				16	2
				15	3

K.T. : 20 °C

$Co(acac)_2 \cdot 2H_2O$

V-Nr	L (W)	Ar-P (mTorr)	H_2-P (mTorr)	%Co	L.Pl.
1	20	135	---	32	1
				22	2
				4	3
2	20	50	90	44	1
				34	2

K.T.; 120 °C

$Co(hFacac)_2 \cdot 2H_2O$

V-Nr	L (W)	Ar-P (mTorr)	H_2-P (mTorr)	%Co	L.Pl.
2	15	140	---	18	1
				5	2
				3	3
3	20	50	90	21	
				16	2
				9	3

K.T. : 100 °C

$Ni(acac)_2 \cdot 2H_2O$

V-Nr	L (W)	Ar-P (mTorr)	H_2-P (mTorr)	%Ni	L.Pl
1	20	140	--	49	1
				32	2
3	20	50	90	72	1
				45	2
				31	3

K.T. :160 °C

$Ni(hFacac)_2 \cdot 2H_2O$

V-Nr	L (W)	Ar-P (mTorr)	H_2-P (mTorr)	%Ni	L.Pl.
1	20	140	----	27	1
				26	2
				22	3
2	20	50	90	24	1
				6	2

K.T.: 130 °C

Die elektrochemischen Potentiale der Reduktion von Nickel-, Kobalt- und Eisenionen zeigen eine Abnahme vom Nickel zum Eisen.

$Ni^{2+} \rightarrow Ni$ -0,23 (V)
$Co^{2+} \rightarrow Co$ -0,28 (V)
$Fe^{2+} \rightarrow Fe$ -0,409 (V)

Auf Grund dieser Reihenfolge wäre zu erwarten, daß eine Abscheidung des reinen Metalls für Nickelverbindungen am leichtesten zu erreichen ist, während für Eisen diese Abscheidung am schwierigsten ist.
Es zeigte sich bei den Vorversuchen, daß eine Erhöhung des Metallgehalts für alle Ausgangsverbindungen möglich ist und im Bereich von 50 % liegt. So erhält man bei der Umsetzung von Fe(III)-acac im Tunnelreaktor Filme mit 30 bis 33 % Eisen. Der Eisenanteil der Ausgangsverbindung lag bei 15,8 %. Eine Ausnahme bildet das Nickelacetylacetonat, das mit 72 % Nickel im Film eine Zunahme um das 3,4-fache zeigt. Zumischen von Wasserstoff führt in einigen Fällen zu höheren Metallgehalten. Bei Co(II)-acac steigt z.B. der Metallgehalt von 32% auf 44%, bei Ni(II)-acac von 49% auf 72%.

Bei der Umsetzung von Verbindungen im Tunnelreaktor stellt sich das Problem, daß die Filmzusammensetzung eine starke Ortsabhängigkeit aufweist. Diese Ortsabhängigkeit konnte z.B. auch bei der Umsetzung von Eisenpentacarbonyl mit Zusatz von Ethylen im Tunnelreaktor und bei der Polymerisation von Benzol festgestellt werden (50, 51).
Das Plasma brennt nicht nur im Bereich der Spule, sondern, je nach Druck und Leistung, in einem größeren Bereich des Reaktors. Die Elektronentemperatur und Elektronendichte ist dabei ortsabhängig. Die höchste Elektronendichte und Elektronentemperatur hat man unter der Spule. Eine Fragmentierung der Ausgangsverbindung kann schon vor der Spule erfolgen, wobei auf Grund des Energiegradienten ortsabhängig unterschiedliche Fragmente gebildet werden. Ein Teil dieser Fragmente kann sich z.B. durch Polymerisation an der Reaktorwand abscheiden und wird so der Gasphase entzogen. Damit entsteht ein Konzentrationsgradient in der Gasphase.

1.3. Umsetzung einiger Metall-Chelate im Plattenreaktor

1.3.1. Versuche mit Eisen(III)-hexafluor-acetylacetonat

Für weitere Versuche wurde zur Umsetzung ein Plattenreaktor verwendet. Damit sollte man homogenere Schichten erhalten, da die Leistungsdichte über die gesamte Elektrodenfläche gleich groß ist.
In den folgenden Versuchen wurde Eisen(III)-hexafluoracetylacetonat verwendet, da diese Verbindung schon bei Temperaturen von 40 ^{0}C sublimiert.
Die Abhängigkeit des Eisenanteils in den Schichten von den Parametern Leistung, Massendurchsatz, Elektrodentemperatur, Träger- und Reaktivgaszusammensetzung sollte untersucht werden.
Bei den meisten Versuchen wurde oberhalb der oberen Elektrode eingeleitet. In einigen Versuchen wurde unter Umgehung der oberen Elektrode durch eine Kapillare zwischen die Elektroden sublimiert. Letztlich wurde eine Elektrode verwendet, die einen Einlaß zentral in der Mitte besitzt.

1.3.1.1. Ergebnisse

Um die Abhängigkeit des Eisengehalts der Schichten von der eingespeisten Hochfrequenzleistung zu bestimmen, wurden Versuche bei 20, 50, 80, 100 und 110 W durchgeführt, wobei der Massendurchsatz konstant bei 0,3 mg $Fe(hFacac)_3$ pro Stunde lag. Der Argonpartialdruck wurde auf 70 mTorr, der Wasserstoffpartialdruck auf 50 mTorr eingestellt. Der Arbeitsdruck in der Apparatur betrug etwa 200 mTorr. In dieser Versuchsreihe wurde ein Eisenanteil der Schichten zwischen 20% und 26% Fe erhalten, mit einem Maximalwert von 26 % bei einer Leistung von 100 W (Tab. 1.2.)

Tabelle 1.2. : Abhängigkeit von der Leistung

V-Nr.	L (W)	D (h)	Ar-P (g/h)	H_2-P (mTorr)	%Fe (mTorr)	(°C)
1	110	2,0	0,3	70	50	20
2	100	2,2	0,3	70	50	26
3	80	2,0	0,3	70	50	22
4	50	2,0	0,3	70	50	24
5	20	2,5	0,2	70	50	21

Elektrodentemperatur : 150 °C, Reaktionsdruck: 200 mTorr

Zusätzlich untersucht wurde die Abscheidung in Abhängigkeit vom Reaktionsdruck (Tab. 1.4.) und von der Elektrodentemperatur (Tab.1.3.). Es konnte keine Abhängigkeit des Metallgehalts von der Elektrodentemperatur festgestellt werden, jedoch reduzierte sich der Metallgehalt bei höheren Drücken (350 mTorr) auf 15 bis 16 %.

Tabelle 1.3. : Abhängigkeit von der Elektrodentemperatur

V-Nr.	L (W)	D (g/h)	Ar-P (mTorr)	H_2-P (mTorr)	%Fe	E.T. (°C)
6	95	0,7	70	50	22	100
7	94	0,7	70	50	20	150
8	98	0,7	70	50	20	180

Tabelle 1.4. : Versuche, die bei höherem Druck durchgeführt wurden

V-Nr.	L (W)	D (g/h)	P.A. (mTorr)	Ar-P (mTorr)	H_2-P (mTorr)	P.E. (mTorr)	%Fe
23	60	0,17	90	200	60	350	16
24	50	0,20	100	150	100	350	15
25	60	0,43	100	150	100	350	14
26	60	0,20	100	150	100	350	16

Eine Verringerung der Durchflußrate auf 0,2 g/h und niedrigere Leistung (20 W statt 100 W) führten zu Metallgehalten von 30% (Tab. 1.5.).

Tabelle 1.5.. : Abhängigkeit vom Massendurchsatz

V-Nr.	L (W)	D (g/h)	Ar-P (mTorr)	H_2-P (mTorr)	%Fe	E.T. (°C)	Versuchsdauer:3-3,5h
14	25	0,2	70	50	22	150	
15	17	0,05	70	50	30	80	

Da bei diesen Versuchen eine deutliche Zersetzung des Eisenhexafluoracetylacetonats auf der oberen Elektrode zu registrieren war, wurde sie während des Versuchs mit einigen Deckgläsern (1,8 x 1,8 cm) belegt. Der Metallgehalt der auf der Elektrode abgeschiedenen Filme lag bei 20 bis 25 %. Dies kann damit erklärt werden, daß oberhalb der oberen Elektrode das Plasma ebenfalls brennt. Außerdem erwärmt sich die obere Elektrode im Plasma.

Erst die Änderung des Einleitungssystems zeigte Auswirkungen auf den Gehalt an Eisen. Wurde das Fe(III)hFAcac von der Seite her zwischen die Elektroden sublimiert, erhöhte sich der Eisengehalt ohne Zusatz von Wasserstoff auf über 30

%. Die Zugabe von Wasserstoff führte zu einer weiteren Anreicherung des Eisens auf 44 % (Tab. 1.6.)

Tabelle 1.6. : Versuche mit Einleiten von der Seite

V-Nr.	L (W)	D (g/h)	Ar-P (mTorr)	H_2-P (mTorr)	%Fe	E.T. (°C)	Versuchsdauer:3-3,5h
16	20	0,04	120	—	31	80	
17	20	0,04	70	50	44	80	

Die bisherigen Versuche haben gezeigt, daß die Konzentration des Ausgangsmaterials einen Einfluß auf den Metallgehalt hat (Tab. 1.5.) und außerdem bessere Ergebnisse erzielt werden, wenn unter Umgehung der oberen Elektrode gearbeitet wird (Tab.1.6). Der Flow durch den Reaktor war in den bisher diskutierten Versuchsreihen niedrig (9 sccm). Um den Metallgehalt zu erhöhen wurde der Flow durch die Apparatur auf 40 sccm gesteigert (Tab. 1.7.). Dies führt zum einen zu einer geringeren Aufenthaltsdauer der Teilchen im Plasma, zum anderen ist es möglich, mit größerer Verdünnung zu arbeiten ohne die Versuchsdauer zu erhöhen.

Der Metallgehalt war in dieser Versuchsreihe (Tab.1.7.) abhängig von der Leistung und vom Wasserstoffzusatz. Filme, die bei 40 W hergestellt wurden, wiesen geringere Metallgehalte auf, als Filme, die bei 20 W abgeschieden wurden (Fe3 u.Fe6,bzw. Fe2 und Fe4). Die Abscheidungsrate lag bei 0,5 bis 0,6 $\mu g/cm^2 min$. In Versuch 6 wurde sie auf 1,2 $\mu g/cm^2 min$ erhöht. Dies führte zu einer Abnahme des Metallgehalts um mehr als 10 % .
Bei Zusatz von Wasserstoff konnte eine Steigerung des Metallgehalts von 41 auf 55 % erreicht werden (Fe3, Fe2). Der Kohlenstoffgehalt verringerte sich deutlich von 19 % bis 31% auf 2% bis 4%, wenn mit Wasserstoffbeimischung gearbeitet wurde. Der Unterschied der Kohlenstoffwerte der Versuche Fe 5 und Fe 6 dürfte vor allem auf eine höhere Abscheidungsrate in Fe 6 zurückzuführen sein.

Das Aussehen der Filme veränderte sich verglichen mit Versuchen, die mit einer Pumpe geringerer Saugleistung hergestellt worden waren (Tab. 1.2.-1.6.). So waren Filme, die bei niedriger Durchflußrate hergestellt wurden, bräunlich, während Filme der letzten Versuchsreihe (Tab. 1.7.) bei Wasserstoffzusatz farblos waren.

Tabelle 1.7.: Versuche mit einer Pumpe höherer Saugleistung

V-Nr	L (W)	Ar/H_2	% Fe	% C	E.T. (^0C)		
Fe3	25	4/0	41	n.d.	150		
Fe6	40	4/0	31	31	100		
Fe5	40	4/0	47	19	150		
Fe1	25	3/1	52	3,1	150	Gesamtflow:	40 sccm
Fe2	25	3/1	55	n.d.	150	Argon-Flow:	30 sccm
Fe10	20	3/1	48	2,6	150	Wasserstoff-Flow:	10 sccm
Fe9	20	3/1	51	2,8	100	Zeit :	2,5 h
Fe4	40	3/1	44	3,5	150		

1.3.2. ESCA- Untersuchungen der Filme hergestellt ausgehend von Fe(III)-hFacac (52 bis 55)

Proben aus drei Versuchen wurden mittels ESCA untersucht. Die Proben wurden bei 25 W Leistung mit (03, 04) und ohne Wasserstoffzusatz (02) hergestellt, wobei bei Versuch 03 der Einlaß oberhalb der oberen Elektrode erfolgte, ansonsten zwischen die beiden Elektroden. In den ESCA Spektren waren Unterschiede bei Veränderung des Einlaßsystems und bei Verwendung von Wasserstoff als Reaktivgas festzustellen.

Bei Versuchsdurchführung ohne Wasserstoffzusatz erhält man für das Kohlenstoff C_{1s} Signale im Bereich von 292 bis 293 eV. Sie weisen auf CF_2- und CF_3-Gruppierungen hin (CF_3: 292,9 eV, CF_2: 291,7 eV, CF: 289,6 eV, C nicht direkt an Fluor gebunden 287,3 eV)(56).
Wenn mit Wasserstoffzusatz gearbeitet wird sind die Signale für CF_2- und CF_3- bei Versuch 03 und bei Versuch 04 kaum sichtbar. Der größte Peak bei 284,6 eV ist CH_2-Gruppierungen zuzuordnen. An der Flanke dieses Signals bei etwa 288 bis 289 eV sind Peaks vorhanden, die auf -CO_2 und -C=O hinweisen (Δ eV:C-O:1,5 eV,-C=O 3,0 eV, O=C-O 4,5 eV)(57). Das CH_2-Signal und die -CO und CO_2 Signale sind sowohl bei Wasserstoffzusatz, als auch bei Versuchsführung ohne Wasserstoffzusatz im Spektrum zu erkennen. Die Peaks für oxidierten Kohlenstoff sind jedoch bei Wasserstoffzusatz von geringerer Intensität.

Das bei 684,4 eV auftretende F_{1s}- Signal kann einem an Metall gebundenen Fluor zugeordnet werden(685,9±0,7 eV) (58). Das Signal, das bei 688 eV auftritt, weist auf C-F-Bindungen hin. Da die Signale für CF_2 und CF_3 in Versuch 03 und in Versuch 04 fehlen, muß angenommen werden, daß dieses Signal vor allem auf monofluorierten Kohlenstoff zurückzuführen ist. Aus dem F_{1s} - Spektrum kann keine Information gewonnen werden über die verschiedenen Fluor-Kohlenstoff- Verbindungen, da die Unterschiede im Bereich von 1 eV liegen.

Die O_{1s} Signale der verschiedenen Versuchsreihen unterscheiden sich nicht. Sie zeigen ein Maximum bei 532,3 bis 532,6 eV. Bei 529,9 bis 531,1 eV sollte ein Signal erscheinen (59), wenn Eisenoxid in den Proben vorhanden wäre. Dies läßt sich jedoch in den Spektren nicht eindeutig nachweisen.

Das Fe $2p_{3/2}$-Signal ist breit und stark gezackt. Das Maximum liegt bei 714 eV, was auf FeF_3 hinweist.(FeF_3: 714,2 eV, FeF_2: 710,2 eV)(64). Für Fe_2O_3 läge das Maximum bei 711,4 eV, während FeO zwischen 709,7 eV ein Signal zeigen sollte, reines Eisen bei 706,75 eV. (59,60). Bei den Versuchen 03 und 04 ist das Maximum des Signals um 1 eV zu niedrigerer Bindungsenergie verschoben, was darauf hindeuten kann, daß der

Fluorierungsgrad des Eisens verringert ist. Trotzdem dürfte das Eisen vor allem in der Oxidationsstufe 3 + vorliegen.

Die Bestimmung der Atomverhältnisse zueinander unter Berücksichtigung der Korrekturfaktoren ergibt :

V-Nr.	02	03	04	Summenformeln	
C/Fe :	1,613	11,76	2,353	$FeC_{1,6}F_{2,4}O_{0,9}$	(02)
O/Fe:	0,917	3,612	1,017	$FeC_{11,8}F_{1,1}O_{3,6}$	(03)
F/Fe:	2,380	1,116	1,630	$FeC_{2,4}F_{1,6}O_{1,0}$	(04)
F/C:	1,416	0,151	0,693		
O/C:	0,606	0,307	0,432		

Bei Einleiten über die obere Elektrode läßt sich schon im Übersichtsspektrum von Versuch 03 eine Änderung feststellen. Der Kohlenstoff-Peak ist viel ausgeprägter als in den übrigen Spektren. Die Bestimmung der Atomverhältnisse zueinander ergibt für diesen Versuch (03) einen wesentlich höheren Kohlenstoffgehalt, als für die Versuche 02 und 04. So liegt das Verhältnis von Eisen zu Kohlenstoff bei 1:11,8, während es ansonsten bei 1: 2,4 bzw. 1: 1,6 liegt. Hier spielt unter Umständen das geänderte Einleitungssystem eine Rolle, möglicherweise sind jedoch auch Verunreinigungen auf dem Film dafür verantwortlich. Das Verhältnis von Eisen zu Fluor müßte bei reinem Eisenfluorid bei 1:3 liegen. Tatsächlich ist das Verhältnis geringer, was unter Umständen mit einer geringeren Fluorierung des Eisens zu erklären ist. Bei dieser quantitative Auswertung der ESCA- Spektren sind jedoch die in der Einleitung erläuterten Einschränkungen zu beachten (Austrittstiefe und Informationstiefe).

Zusammenfassend kann man folgendes feststellen:

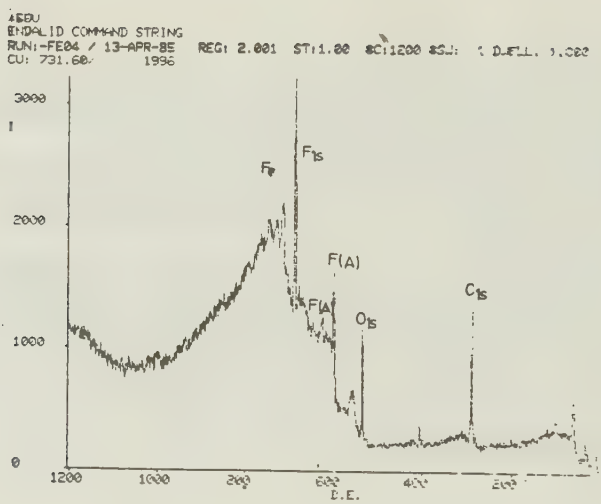
Vergleiche der ESCA Spektren von Versuch 02 und 03 bzw. 04 ergeben, daß bei Zugabe von Wasserstoff der Fluorierungsgrad des Kohlenstoffs zurückgeht.

Während die ESCA- Spektren der Filme, die aus Cu(II)-hFacac im Plasma hergestellt wurden (61), keine Bildung von Kupferfluorid zeigten(61), liegt das Eisen hier vor allem an Fluor gebunden vor.

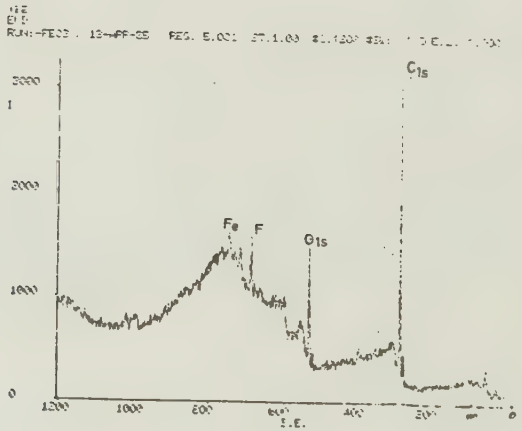
Die ESCA-Spektren der verschiedenen Versuche sind im Nachfolgenden abgebildet. Es ist zu beachten, daß bei ESCA-Aufnahmen durch Probenaufladung eine Verschiebung der Signale erfolgt und deshalb Korrekturfaktoren zu berücksichtigen sind. Der Korrekturfaktor wird über das C_{1s} -Signal bestimmt, das für den Kohlenstoff bei CH_2-Gruppierungen eine Bindungsenergie von 284,6 eV aufweist.

Die Korrekturfaktoren in den Spektren:

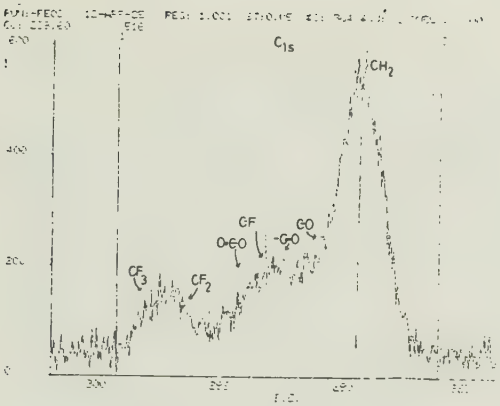
02: 4,6 eV
03: 3,6 eV
04: 5,15 eV


4EDU
INVALID COMMAND STRING
RUN:-FE04 / 13-APR-85
CU: 731.60
1996
REG: 2.001
3000
2000
1000
0
1200
1000
800
600
400
200
B.E.
Fe
F1s
F(A)
F(A)
O1s
C1s

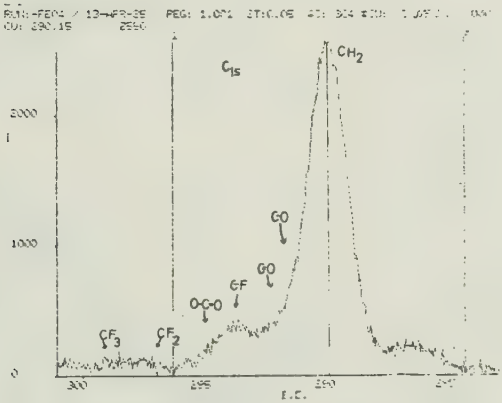
Fe 04


3000
2000
1000
0
1200
1000
800
600
400
200
B.E.
Fe
F
O1s
C1s

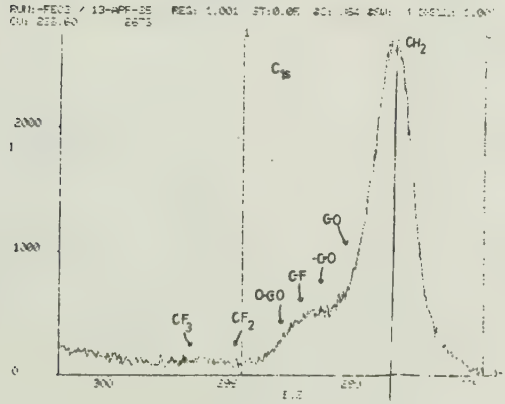
Fe 03



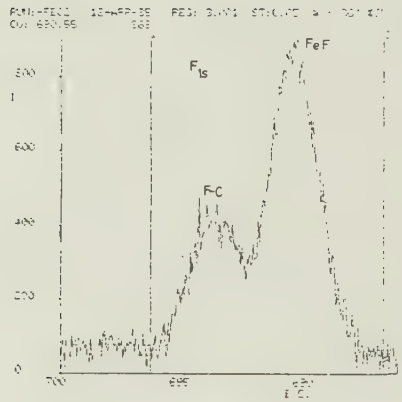
Fe 02



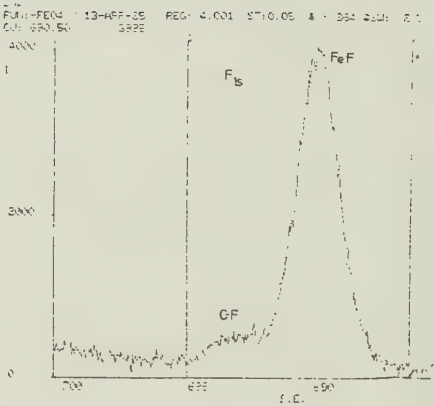
Fe 04



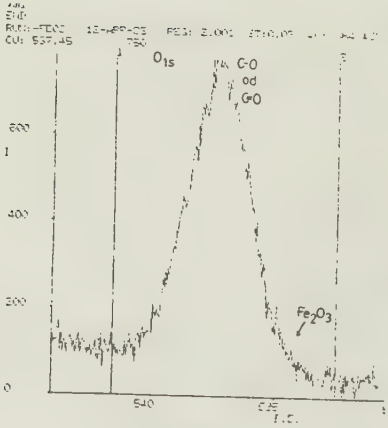
Fe 03



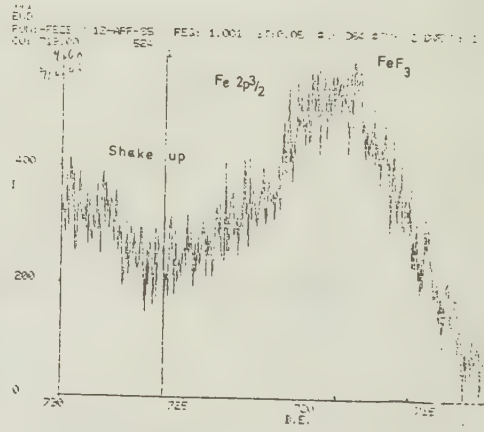
Fe 02



Fe 04



Fe 02



Fe 02

1.3.3. **Massenspektroskopische Fragmentierung**

Wie sich gezeigt hat, erhält man bei der plasmaunterstützten Abscheidung deutliche Unterschiede abhängig davon, ob man von Cu(II)-hFacac oder Fe(III)-hFacac ausgeht. Während im Plasma kein Kupferfluorid (61) gebildet wird, entsteht aus Fe(III)-hFacac bevorzugt Eisenfluorid. Auch die massenspektroskopische Fragmentierung zeigt die Bildung von Eisenfluorid, während bei Cu(II)-hFacac keine Metall-Fluor-Fragmente entstehen.

Die Massenspektren der beiden Verbindungen werden zum Vergleich aufgeführt. P^+ entspricht dabei dem Mutterion und L steht für den Liganden. Angegeben werden die Ionen, deren m/e Verhältnis und die relativen Intensitäten.

Bei 70 eV erhält man folgende Fragmente:

Fe(III)-hFacac	(62)		Cu(II)-hFacac (63)		
Fragment	m/e	I		m/e	I
P^+	677	17	P^+	477	17
$[ML_2(L\text{-}CF_3)]^+$	608	5	$[ML_2\text{-}CF_3]^+$	408	38
			$[ML(L\text{-}2CF_3]^+$	339	27
$[ML_2]^+$	470	100	od. $[LMCF_3]^+$		
$[MFL(L\text{-}CF_3)]^+$	420	27	$[LM]^+$	270	4
$[ML(L\text{-}CF_3)]^+$	401	19	$[M(L\text{-}2CF_3)_2]^+$	201	108
$[MF(L\text{-}CF_3]^+$	351	2	od. $[M(L\text{-}CF_3)]^+$		
$[MFL]^+$	282	8	$[L\text{-}CF_2]^+$	119	9
$[ML]^+$	263	7	$[MOC_2H]^+$	104	8
$[ML_2]^{2+}$	235	9			
$[CF_3]$	69	100			
$[MF_2(L\text{-}CF_3)]$	232	5			
$[MF(L\text{-}CF_3)]^+$	213	80			
$[L\text{-}F_2]^+$	169	—			
$[L\text{-}CF_2]^+$	119	—			
$[CF_3]^+$	69	—			

Das Massenspektrum der selbst hergestellten Ausgangsverbindung ist nahezu identisch mit dem Literaturspektrum (Abb. 1.1.).

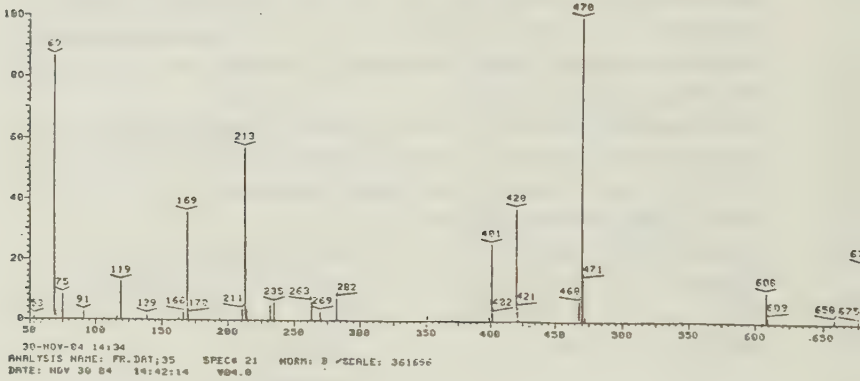


Abb. 1.1. : Massenspektrum von Fe-III-hFacac

Im Gegensatz zum Spektrum von Fe-III-hfacac zeigt das Massenspektrum von Cu II-hFacac keine Metallfragmente, die Fluor enthalten. Jedoch wird für die Hexafluoracetylacetonate von Kobalt und Nickel die Bildung von fluorierten Fragmenten berichtet (64). Damit ist zu erwarten, daß diese Verbindungen auch im Plasma Metallfluoride bilden.

1.3.4. Zusammenfassung der Ergebnisse der Umsetzung von Fe(III)-hfacac

Die massenspektroskopische Fragmentierung von Fe(III)-hFacac führt zur Bildung von fluorierten Ligand-Fragmenten. Dominante Reaktion ist dabei die Abspaltung von CF_3-Fragmenten. Außerdem erfolgt eine Übertragung von Fluor auf das Zentralatom, wobei als neutrale Fragmente FeF_3 und FeF_2 abgespaltet werden. Bei Cu(II)-hFacac findet diese Reaktion nicht statt.

Auch unter Plasmabedingungen spielt die Übertragung von Fluor auf das Zentralatom eine große Rolle. Dies ist aus den ESCA-Spektren der Filme ersichtlich. Das Eisen liegt vor allem an Fluor gebunden vor, was mit der hohen Stabilität dieser Verbindung zu erklären ist. Eine Bildung von Kupferfluorid konnte dagegen in den ESCA-Spektren bei Umsetzung von Cu(II)-hFacac im Plasma nicht nachgewiesen werden (61). Durch Polymerisation von Ligandfragmenten erhält man in den Filmen Verunreinigungen aus Kohlenstoff, Fluor und Sauerstoff.

Diese Bildung von Eisenfluorid führt dazu, daß eine Variation der Prozeßparameter nur eine geringe Veränderung im Metallgehalt der Filme bewirkt. Zwei Parameter spielen vor allem eine Rolle, der Massendurchsatz und der Wasserstoffanteil bei der Abscheidung.
Bei kleinerem Massendurchsatzes erhält man höhere Metallgehalte. Vermutlich ist eine Verringerung der Polymerisation dafür verantwortlich. Es bestand jedoch zu Beginn der Arbeit keine Möglichkeit den Kohlenstoffgehalt der Filme zu bestimmen.
Eindeutiger ist die Auswirkung von Wasserstoffzusatz. Bei Versuchen, die mit Wasserstoff durchgeführt wurden, zeigen die ESCA-Spektren eine Verringerung des Fluorierungsgrades des Kohlenstoffs. Verantwortlich dafür ist eine Zunahme der Abstraktion von Fluor unter Bildung von HF.

In der Versuchsreihe 1.7., die mit einer Pumpe höherer Saugleistung durchgeführt wurde, konnte der Kohlenstoffgehalt der Filme bestimmt werden. Eine deutliche Abnahme des Kohlenstoffs von über 19 % auf 2 % bis 3 % zeigte sich, wenn mit Wasserstoffzusatz gearbeitet wurde. Dies deutet auf eine Verringerung der Polymerisationsrate bei Wasserstoffzusatz hin. Außerdem konnte eine Steigerung des Metallgehalts von maximal 40% für Versuchsreihe 1.2. bis 1.6. auf über 50 % in der

letzten Versuchsreihe (1.7.) registriert werden. Dies ist auf die höhere Durchflußrate zurückzuführen, durch die sich die Aufenthaltsdauer der Teilchen im Plasma verringert, und damit die Stoßwahrscheinlichkeit, was sich wiederum auf die Fragmentierung der Teilchen auswirkt.

1.3.5. Nickelacetylacetonat

1.3.5.1. Experimentelles

Da Versuche, die mit Nickelacetylacetonat im Tunnelreaktor durchgeführt wurden, recht gute Ergebnisse bezüglich des Metallgehalts lieferten, wurden einige Versuche im Plattenreaktor durchgeführt. Der Dampfdruck dieser Verbindung ist deutlich geringer, als der Dampfdruck des Eisenhexafluoracetyacetonats. Deshalb mußte der Reaktor mit einer thermostatisierbaren Zuleitung ausgestattet werden. Diese Leitung wurde auf 170°C erhitzt, um das Nickelacetylacetonat in ausreichendem Umfang in die Apparatur zu sublimieren. Bei dieser Versuchsanordnung war keine Abscheidung auf den Substraten auf der unteren Elektrode festzustellen, sondern an der oberen Elektrode. In den folgenden Versuchen wurde deshalb Nickelacetylacetonat von der Seite zwischen die beiden Elektroden eingeleitet. Der Nickelgehalt der Filme wurde jeweils für eine Fläche von 1,8 auf 1,8 cm im Abstand von etwa 1 cm vom Einlaß bestimmt.

1.3.5.2. Ergebnisse

Es sollte untersucht werden, inwieweit das Verhältniss von Argon zu Wasserstoff einen Einfluß auf den Nickelanteil in den Schichten hat. Gearbeitet wurde bei konstanter Leistung und konstanter Elektrodentemperatur. Außerdem wurde bei einem konstanten Verhaltniss von Argon zu Wasserstoff die Leistung verandert.

Man stellt fest, daß ein Verhältnis von Argon zu Wasserstoff von 1:2 die besten Ergebnisse liefert (Tab. 1.8., V-Nr 2, 7 bis 10). Bei 20 Watt wird hierbei ein Anteil von 76 bzw. 79 Prozent Nickel erreicht (V-Nr. 2, 7). Bei höherem Argonanteil liegt der Nickelgehalt bei 50 bis 60 Prozent (V-Nr. 3 bis 6).

Die Leistung wurde in den Versuchen 7 bis 10 von 20 auf 100 W erhöht. Eine Leistung von 30 W ergab das beste Ergebnis.

Tabelle 1.8.: Nickelacetylacetonat

V-Nr	L (Watt)	Ar-Flow (sccm)	H_2-Flow (sccm)	Ar/H_2	% Ni
5	20	8	4	2:1	59
6	20	5	5	1:1	55
4	20	5	7,5	1:1,5	61
2	20	5	10	1:2	76
7	20	3	6	1:2	79
9	50	3	6	1:2	89
8	110	3	6	1:2	49
10	110	3	6	1:2	58

Konstante Parameter : Ölbadtemperatur: 160 °C
Druck : 180 mTorr bis 220 mTorr
Thermostat 1 (Zuleitung zum Reaktor) : 160 °C
Thermostat 2 (Zuleitung zur Elektrode) : 180 °C

Die Versuche zeigen, daß ein Einfluß des Wasserstoffs auf die Filmbildung besteht. Bei einer Steigerung des Wasserstoffanteils von 2:1 auf 1:2 bei konstantem Flow des Ausgangsmaterials ist es möglich den Nickelgehalt der Filme von 55% bis 61% auf 76% bis 89 % zu erhöhen. Dabei wurde der Wert von 89 % bei einer Leistung von 50 W erhalten. Werden die Versuche bei einer geringeren Leistung durchgeführt, verringert sich der Nickelgehalt auf 76% bis 78 %. Hohe Leistung (110 W) führt zu Filmen mit deutlich geringerem Metallgehalt von 49% bis 58%.

a) Bestimmung der Schichtdicken

Da die Schichtdicke eine deutliche Abhängigkeit vom Abstand zum Einlaß zeigte, wurde sie an mehreren Stellen auf den Substraten bestimmt.

Die Schichtdicken von Versuch 4 bis 10 bestimmte man mit dem Taly-Surf, für 2 und 3 wurden sie nur berechnet. Die Messungen wurden jeweils an zwei Stellen durchgeführt, an einer optisch als besonders dünn erscheinenden Stelle (transparent) und an einer dickeren Stelle. Die Berechnung der Schichtdicke erfolgte über Ein- und Auswaage der Deckgläser.
Die dickste Stelle war generell unter dem Einlaß. Mit zunehmender Entfernung vom Einlaß nahm auch die Schichtdicke ab. Besonders deutlich wird dies in den Versuchen 6 und 9.

Tab. 1.9.: Schichtdicken

V-Nr	gemessene Schichtdicke (Å)		berechnete Schichtdicke (Å)			
	dünne Stelle	dicke Stelle	in der Nähe des Einlasses	→ zunehmender Abstand		
2			500			
4	300	600	400			
5	350	750	452			
6	400	1500	670	468	249	87
7	400	800	305	225		
8	400	600	400			
9	nicht meßbar		600	182	164	
10	300	500	265			

Berechnung der durchschnittlichen Abscheidungsraten ergaben Werte zwischen 3 und 6 Å/min, mit Ausnahme von Versuch 9 mit einem Wert von 1 Å/min. Diese Werte

sind nur für eine Fläche von 7,84 cm^2 bestimmt worden. Es muß dabei berücksichtigt werden, daß die Berechnung mit der Dichte von reinem Nickel durchgeführt wurde, was unter Umständen zu einem bedeutenden Fehler führen kann. Dieser Fehler ist nicht abschatzbar, da die genaue Schichtzusammensetzung und damit die genaue Dichte nicht bestimmt werden kann.

b) Messung des Widerstandes

Der Widerstand der Filme wurde an mehreren Stellen ermittelt. Eine Messung wurde unter dem Einlaß durchgeführt, die folgenden mit zunehmendem Abstand etwa in Abstanden von 2 cm.

Folgendes war festzustellen:
Direkt unter dem Einlaß war die Leitfähigkeit gering. Im Abstand von 1 bis 2 cm vom Einlaß verringerte sich der Widerstand. In der folgenden Tabelle wurde nicht explizit der Ort der Messung angegeben, da nur die Tendenz gezeigt werden soll. Die Angaben beziehen sich immer auf Messungen vom Einlaß in Richtung Substratrand.

Tab. 1.10.: Zusammenstellung der Widerstände (μΩcm)

V-Nr	Widerstand (μΩcm)		% Ni
8	$>10^8$	bis auf einige Stellen ganz am Rand mit	49
	$3,0 \times 10^5$ bis $1,3 \times 10^7$		
10	$5,2 \times 10^7$ bis $3,7 \times 10^4$	6 Messungen	58
5	$1,5 \times 10^3$ bis $8,1 \times 10^4$	4 Messungen ganz am Rand,	59
	$1,5 \times 10^7$	Messungen in Richtung des Einlasses	
4	$> 10^8$ bis $1,2 \times 10^7$	5 Messungen	61
2	4×10^6 bis $1,5 \times 10^4$	5 Messungen	76
7	$1,0 \times 10^4$ bis $1,0 \times 10^3$	8 Messungen	79
9	$5,8 \times 10^3$ bis $2,6 \times 10^2$	10 Messungen	89
	Deckglas Mitte $2,86 \times 10^2$		

Der Widerstand der Schichten wies deutliche Unterschiede auf je nach Ort der Messung. Trotzdem kann man eine Abhängigkeit des Widerstandes vom Metallgehalt erkennen. So haben die Versuche, die einen Metallgehalt von 49 bis 61 % aufweisen, generell eine geringere Leitfähigkeit. Direkt unter dem Einlaß liegen die Werte zwischen $>10^8$ und 10^7 µΩcm. In einiger Entfernung vom Einlaß liegen sie im Bereich von 10^4 bis 10^7µΩcm (V-Nr. 4,5,6,8,10). Filme mit höherem Metallgehalt zeigen bessere Werte. Den geringsten Widerstand mit 5,8 x 10^3 bis 2,6 x 10^2 µΩcm erhielt man für einen Film mit 89 % Nickel (V-Nr. 9).

Die Ungleichmäßigkeit des Widerstands der Filme ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß die Kapillare von der unteren Elektrode beim Einleiten von der Seite einen Abstand von weniger als 3 cm (Elektrodenabstand) hat. Damit ist die Konzentration des Ausgangsmaterials in der Nähe der Elektrode an der Einleitungsstelle größer als bei Einleiten von oben, und die Verteilung geringer. Versuche mit Rhodiumdicarbonylacetylacetonat haben gezeigt, daß die Polymerisation des Liganden von der Konzentration in der Gasphase abhängt (Massendurchsatz), die hier in der Nähe der Einleitungsstelle größer ist (s.h. Kap. 1.3.6. Tab.1.11.).

Die bisher beschriebenen Versuche wurden mit einer D3 Pumpe durchgeführt, die bei einem Druck von 180 mTorr nur einen Flow von 9 sccm erlaubt. Bei zwei Versuchen wurden deshalb mit einer D 100 Pumpe gearbeitet. Hier war es möglich, von oben einzuleiten und Schichten auf dem Substrat zu erhalten, die keine ringförmigen Abscheidungszonen zeigten.
Der Massendurchsatz der Verbindung konnte nicht direkt bestimmt werden, jedoch lag die Abscheidungsrate zwischen 1,5 und 4 Å/ min und entspricht damit den Versuchen, die mit der D3 Pumpe durchgeführt wurden. Man kann also annehmen, daß hier die gleichmäßigere Abscheidung auf den höheren Gesamtflow zurückzuführen ist, der eine bessere Verteilung der Teilchen in der Gasphase ermöglicht bevor sie auf der Elektrode auftreffen.
Der Metallgehalt dieser Filme lag zwischen 76 % und 84 % Nickel bei einer Leistung von 50 W und Zugabe von Wasserstoff. Der Film mit einem Metallgehalt von 76% wurde dabei bei einer Abscheidungsrate von 4 Å/min erhalten.

1.3.6. Abscheidung von Rhodium

Rhodiumfilme werden wie Gold, Silber und Aluminiumfilme wegen ihres hohen Reflexionsvermögens im sichtbaren, IR-Bereich und im UV-Bereich unter anderem für Vakuum-UV und zu astronomischen Zwecken verwendet. Dabei besitzen Rhodiumfilme im Gegensatz zu Silberfilmen den Vorteil, daß keine Trübung mit der Zeit (65) auftritt. Eingesetzt werden Rhodiumschichten auch zum Korrosionsschutz (66), zur Verbesserung der Hochtemperatureigenschaften von Sensoren (67) und für katalytische Zwecke (68).
Rhodiumfilme werden durch elektrochemische Abscheidung aus der Lösung (69), durch thermische Zersetzung von metallorganischen Verbindungen ausgehend zum Beispiel von $Rh(CO)_2Cl_2$ oder von Rhodiumtrifluoracetylacetonat (67,70), durch Verdampfen im Hochvakuum und durch Sputtern (69, 71) erzeugt. Über die Abscheidung von Rhodiumfilmen im Plasma ausgehend von metallorganischen Verbindungen ist bisher nichts bekannt.

1.3.6.1. Experimentelles

Ausgangsmaterial war Dicarbonyl-2,4-pentandionato-rhodium(1) (MG:258,04) (Fp: 154-156°C). Die meisten Experimente wurde im Parallelplattenreaktor durchgeführt, einige jedoch in der Abscheidungskammer des Reaktors der Firma PLASMA TECHNOLOGY. Trägergas war Argon, dem bei einigen Versuchen Wasserstoff beigemischt wurde.
Der Dampfdruck der Ausgangsverbindung wurde für den Bereich von 3 °C bis 27,9 °C nach der Gleichung $\log p = 12{,}4 - (4500 \pm 150)/T$ berechnet (72). Bei 27,9 °C würde dies einem Dampfdruck von $2{,}85 \times 10^{-3}$ Torr entsprechen. Extrapolation auf 47 °C ergäbe Werte von $2{,}2 \times 10^{-2}$ bis $6{,}3 \times 10^{-2}$ Torr. Trotz des laut Literatur recht geringen Dampfdrucks war es selbst bei 45 °C noch möglich, Material in den Reaktor zu sublimieren.

1.3.6.2. Ergebnisse

a) Einfluß des Massendurchsatzes

Die Temperatur des Vorratsgefäßes und damit der Sublimationsgeschwindigkeit wurde von 45 °C bis 90 °C variiert.
Den niedrigsten Rhodiumgehalt von 65 % erhielt man bei einer Temperatur des Vorratsgefäßes von 90 °C. Eine Verringerung der Temperatur auf 70 ° C führte zu Filmen mit einem Metallgehalt von 78% Rhodium, auf 45 bis 50 °C zu Filmen mit 85 % Rhodium (Tab. 1.11., V-Nr. 4, 7). Eine Temperatur von 50 °C erwies sich somit als am günstigsten. Hohe Sublimationsgeschwindigkeiten und damit hohe Abscheidungsraten führten zu bräunlichen Filmen auf den Trägern. Deshalb wurden alle übrigen Versuche bei einer Temperatur von 50 °C im Vorratsgefäß durchgeführt.

Tab 1.11. : Abhängigkeit vom Massendurchsatz

V-Nr	K.T. (°C)	Widerstand (μΩcm)	%Rh	Rate ($\mu g/cm^2 min$)	
1	90	824	65	1,1	E.T. : 100 °C
2	70	190	78	0,6	Leistung : 50 W
4/7	50	32	85	0,4	Ar-Flow: 60 sccm

b) Abhängigkeit von der Leistung

Eine Variation der Leistung von 20 bis 150 W bei 100 °C Substrattemperatur zeigte kaum eine Abhängigkeit im Bereich von 20 W bis 100 W, jedoch eine deutliche Abnahme bei einer Leistung von 150 W. Der Rhodiumgehalt nahm auf 87 % ab.

Tab. 1.12.: Abhängigkeit von der Leistung

V-Nr	L (W)	Widerstand (μΩcm)	% Rh		
14b	20	29	94	E.T.	: 100 °C
9	75	23	91		
10	100	24	95	Flow	: 60 sccm
11	150	n.d.	87	K.T.	: 50 °C

c) Abhängigkeit von der Substrattemperatur

Eine Erhöhung der Elektrodentemperatur von 30 °C auf 150 °C bei einer Leistung von 25 W ergab eine Zunahme des Metallgehalts von 86 % Rh auf 96 %.

Tab 1.13. : Abhängigkeit von der Elektrodentemperatur bei einer Leistung von 25 W

V-Nr	E.T. (°C)	Widerstand (μΩcm)	% Rh		
13	30	78	86		
12	50	28	93	Leistung	: 20 W
14b	100	29	94	Flow	: 60 sccm
14	150	59	96	K.T.	: 50 °C

Bei Zugabe von Wasserstoff bei einer Elektrodentemperatur von 150 °C stieg der Metallgehalt auf 98 % (Tab. 1.14., V-Nr 15). Bei 20 °C Elektrodentemperatur liegt der Wert nur bei 91 %. Eine Erhöhung des Wasserstofflows auf 10 sccm, was einem Verhältniss von Argon zu Wasserstoff von 5/1 entspricht bewirkte keine weitere Erhöhung des Rhodium-Anteils.

Tab 1.14. : Versuche, die mit Wasserstoffzusatz durchgeführt wurden

V-Nr	L (Watt)	E.T. (°C)	Widerstand (μΩcm)	Ar/H_2	% Rh		
14b	20	100	29	1/0	94		
15	20	150	35	10/1	98	Leistung	: 20 W
17	20	100	27	5/1	96	Flow	: 60 sccm
16	20	20	85	10/1	91	K.T.	: 50 °C

d) Versuche, die im Reaktor der Firma PLASMA TECHNOLOGY durchgeführt wurden

Filme, die im käuflichen Reaktor hergestellt wurde, waren über die Fläche von 15 cm^2 von homogener Schichtdicke. Dabei spielt sicherlich eine Rolle, daß die Konstruktion der oberen Elektrode sich von der des üblicherweise im Labor verwendeten Plattenreaktors unterscheidet. Bei dem Industrie-Reaktor liegt in der oberen Elektrode eine Fritte, während bei dem im Labor verwendeten Parallelplattenreaktor in dieser Versuchsreihe zentral in der Mitte eingeleitet wurde. Dafür war das Einführen des Ausgangsmaterials in den Reaktor schwierig, da die Zuleitung des Reaktors nicht zu beheizen war. Einige orientierende Versuche zu Beginn, bei denen der Metallgehalt und die Leitfähigkeit der Filme nicht bestimmt wurden, zeigten, daß es wenig sinnvoll ist, bei Temperaturen von mehr als 60 °C im Vorratsgefäß zu arbeiten. In einem solchen Fall kristallisiert die Ausgangsverbindung wieder in der Zuleitung aus.

Untersucht wurde die Abhängigkeit des Rhodiumgehalts von der Elektrodentemperatur bei einer Leistung von 50 W. Es zeigte sich, daß mit zunehmender Elektrodentemperatur der Metallgehalt der Filme steigt.

Ein Versuch wurde unter Zugabe von Wasserstoff durchgeführt. Da jedoch bei diesem Reaktor die Gase durch den Vorratskolben geleitet werden, bildete sich im Kolben unter Einfluß von Wasserstoff ein Rhodiumfilm. Als Folge davon war der im Reaktor abgeschiedene Film nur sehr dünn. Er zeigte bei AAS- Analyse einen Metallgehalt von 96 %.
Bei den Angaben bezüglich der Metallgehalte der Filme muß mit einem geschätzten Fehler von ± 5 % gerechnet werden, da die Filmgewichte in einigen Fällen unter 100 µg lagen. Analysen der Kohlenstoffgehalte der Filme ergaben für die Versuche 14b bis 17 einen Gehalt von 0%, für die Versuche 10 und 11 von 2 bis 3 %.

Für massives Rhodium liegt der Widerstand bei 20°C bei 4,51 µΩcm. Die unter Plasmabedingungen hergestellten Filme hatten Widerstände zwischen 824 µΩcm und 23 µΩcm. Zum einen spielt die Reinheit der Filme eine Rolle, zum anderen dürfte auch die Filmdicke hier von Bedeutung sein. Sie beträgt in den meisten Fällen zwischen 100 und 300 Å. Die Filmdicke liegt damit in Bereich der mittleren freien Weglänge der Elektronen. Außerdem hat man bei diesen Filmdicken oft kein kontinuierliches Filmwachstum, sondern eine Inselbildung. Beide Faktoren führen zu einem starken Anstieg des Widerstandes.

Tab. 1.15. : Versuche, die im Reaktor der Firma Plasmalab durchgeführt wurden

V-Nr	L (Watt)	E.T. (°C)	K.T. (°C)	Widerstand (µΩcm)	Ar/H_2	% Rh
1M	50	100	40	34	1/0	92
2M	50	50	55	140	1/0	89
3M	50	100	55	30	2/1	94
4M	50	150	55	40	1/0	96
5M	20	100	60	63	1/0	92

ges. Flow: 100 sccm, Druck: 150 mTorr

Die Haftfestigkeit der Filme war gering. Bei einer Schichtdicke von mehr als 300 Å lösten sich die Filme vom Substrat ab. Dieses Problem tritt generell bei Rhodiumschichten auf, die eine ausgeprägt schlechte Haftfestigkeit auf Glassubstraten zeigen, selbst wenn die Filme bei einer Substrattemperatur von 300 °C im Hochvacuum erzeugt werden. Diese schlechte Haftfestigkeit kann umgangen werden, wenn auf das Glassubstrat vor der Beschichtung 20 Å bis 26 Å dicke Nickel-Chrom Schichten aufgedampft werden (69).

Abbildung 1.2. zeigt die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen eines Films. Man erkennt, daß die Filme eine feinkornige Strukturierung aufweisen und vermutlich mikrokristallin sind. Außerdem läßt sich sehr gut das Abheben der Filme vom Substrat verfolgen und der Bruch der Schicht als Folge dieser Ablösung.

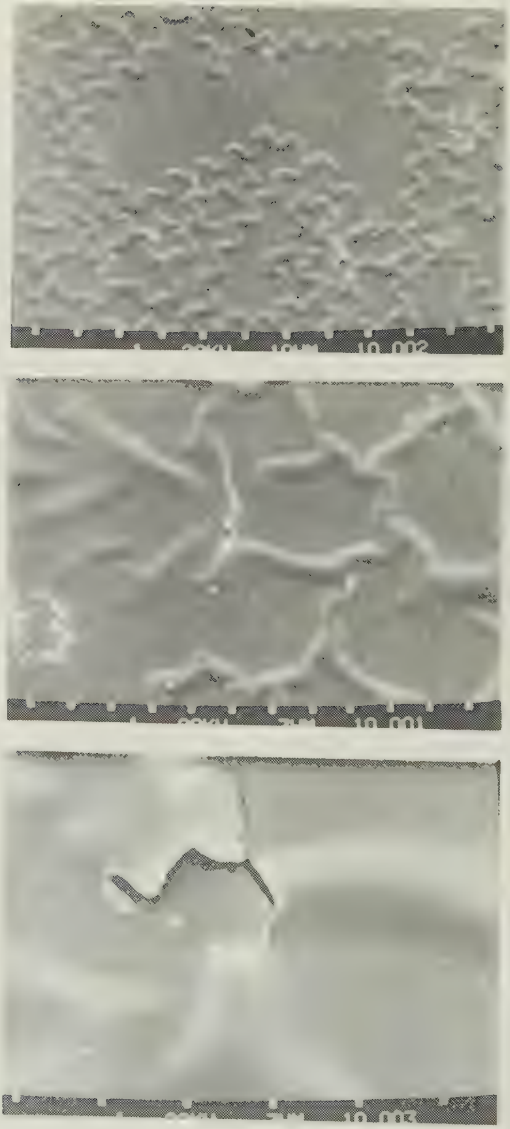


Abb. 1.2.: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen eines Rhodiumfilms

1.3.6.3. Zusammenfassung

Hier zeigt sich wie bei Fe(III)-hFacac eine deutliche Abhängigkeit vom Massendurchsatz. Eine Verringerung der Sublimationsgeschwindigkeit führt zu einer Erhöhung des Metallgehalts von 65% auf 85 %. Ebenfalls eine Rolle spielt die Elektrodentemperatur. Eine niedrige Elektrodentemperatur (30 °C) verringert den Metallgehalt auf 86 %, was sicherlich auf die verringerte thermische Desorption des Liganden und von Ligandfragmenten zurückzuführen ist. Eine Verringerung der Elektrodentemperatur auf 20 °C bei Versuchen, die mit Wasserstoffzusatz durchgeführt wurden, führt ebenfalls zu geringerem Rhodiumgehalt.
Bei Wasserstoffzusatz erhält man Metallgehalte von 96 % bis 98 %, wenn bei einer Elektrodentemperatur von 100 °C gearbeitet wird, ohne Wasserstoff bei einer Elektrodentemperatur von 100 °C einen Metallgehalt von 96 %.

Vergleicht man die Ergebnisse der Umsetzung von Rhodiumdicarbonylacetylacetonat mit Nickel(II)- acetylacetonat, zeigt sich, daß das Zentralatom bei der Abscheidung von Bedeutung ist. So wurden bei Nickel(II)- acac nur Metallgehalte unter 90 % erhalten. Dies ist vermutlich auf das elektrochemische Potential zurückzuführen, das für die Reaktion

$Rh(Cl)_6^{3-} + 3\,e^- \rightarrow Rh$ bei 0,44 V liegt, während die Reaktion

$Ni^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Ni$ ein negatives Potential von -0,23 V aufweist.

Bei Zugabe von Wasserstoff spielt deshalb sicher die Bildung von Oxiden oder anderen Rhodiumverbindungen keine Rolle, sondern nur die Polymerisation des Acetylacetonats. Auch wenn ohne Wasserstoffzusatz gearbeitet wird, dürften Spuren von Sauerstoff keine bedeutende Oxidation des Rhodiums bewirken. Es ist wohl möglich, unter drastischen Bedingungen (O_2-Flow 30 sccm, Argon-Flow 20 sccm, Leistung 50 W, Substrattemperatur 100 °C) einen oxidierten Rhodiumfilm von bräunlicher Farbe herzustellen, jedoch weist selbst dieser Film noch eine Leitfähigkeit von 4300 µΩcm auf, d.h. es wurde sicherlich kein stochiometrisches Rhodiumoxid abgechieden.
Die Polymerisation des Acetylacetonats scheint zum einen stark von der Konzentration in der Gasphase abzuhängen, zum anderen vom Wasserstoffzusatz

während der Abscheidung. Sowohl bei der Umsetzung von Ni(II)-acetylacetonat, als auch bei der Rhodiumabscheidung ist eine Zunahme des Metallgehalts bei Zugabe von Wasserstoff zu registrieren

2. Carbonylverbindungen als Ausgangsmaterialien

2.1. PACVD der Metallcarbonyle

Die Metallcarbonyle wurden als Ausgsangsmaterial gewählt, da sie Möglichkeiten zu bieten schienen, metallische Kobalt-, Eisen- und Nickelfilme abzuscheiden, um dünne magnetische Filme zu erhalten. Im Gegensatz zu den Acetylacetonato- und Hexafluoracetylacetonato-Verbindungen haben sie keine großen organischen Reste, die im Plasma polymerisieren können.
Die plasmaunterstützte Abscheidung von Eisen, Kobalt und Nickelfilmen ist bisher nur von wenigen Autoren untersucht worden. So wurden Nickelfilme aus Nickeltetracarbonyl auf verschiedenen Substraten abgeschieden. Die Analysen dieser Nickelfilme wiesen Sauerstoff- und Kohlenstoffverunreinigungen auf (73). Die Abscheidung von Eisen aus Eisenpentacarbonyl im Tunnelreaktor führte zu sehr unregelmäßiger Metallabscheidung und der prozentuale Metallgehalt der Schichten war nur gering (74,75). Bessere Ergebnisse wurden im Plattenreaktor erzielt, obwohl hier neben Eisen Eisenoxid und Kohlenstoff in den Schichten gefunden wurde (76) . Neben der Abscheidung reiner Eisenfilme wurde die Abscheidung von Eisenoxyden und von Eisenpulver unter Plasmabedingungen durchgeführt (77,78). Die Abscheidung von kobalthaltigen Polymerfilmen wurde ausgehend von Cyclopentadienyl-dicarbonyl-Kobalt untersucht (79).

Als Ausgangsverbindungen bei den folgenden Versuchen wurden eingesetzt :

- Eisenpentacarbonyl
- Dikobaltoctacarbonyl
- Nickeltetracarbonyl

2.2. Thermische Zersetzung

Die Herstellung und Zersetzung der Übergangsmetallcarbonyle wurde erstmals von Mond im Jahre 1890 bei Nickeltetracarbonyl beschrieben (80). Die thermische Zersetzung von Eisenpentacarbonyl, Nickeltetracarbonyl und Dikobaltoctacarbonyl wurde ausführlich untersucht (81-91). Auch Legierungen aus Eisen und Nickel wurden mittels CVD abgeschieden (92).

Der Mechanismus der thermischen Abscheidung ist ausgesprochen einfach. Er beinhaltet den sukzessiven Verlust der CO- Gruppen.

$Ni(CO)_4 \rightarrow \quad Ni + 4\,CO$

$Fe(CO)_5 \rightarrow \quad Fe + 5\,CO$

$Co_2(CO)_8 \rightarrow \quad 2\,Co + 8\,CO$

Dabei kann man bei maßigen Temperaturen arbeiten (zw.150 und 250 °C), da die Bindungsenergien zwischen Metall und CO niedrig sind. So wird die mittlere Dissoziationsenergie für eine M-CO Bindung kalorimetrisch bei Eisenpentacarbonyl zu 117 kJ/mol, bei Nickeltetracarbonyl zu 147 kJ/mol und bei Dikobaltoctacarbonyl für die entständigen CO-Gruppen zu 136 kJ/mol und für die Brücken CO zu 83 kJ/mol bestimmt. Die Dissoziationsenergie der Co-Co-Bindung liegt bei 68 kJ/mol(93). Thermisch hergestellte Schichten weisen haufig Verunreinigungen mit Kohlenstoff und Sauerstoff auf, die auf die Zersetzung des Kohlenmonoxyd zurückzuführen sind.

Die thermische Bildung von Kohlenstoff aus CO nach der Boudoir- Gleichung erfordert hohe Temperaturen. Sie verläuft von 1000 °C→ 600 °C nach folgender Gleichung (94).

$$2\,CO(g) \underset{T_1}{\overset{T_2}{\rightleftharpoons}} C(s) + CO_2(g) \qquad T_2 > T_1,$$

Wenn das CO an Metalloberflächen adsorbiert ist, findet die Reaktion, durch das Metall katalysiert, bei wesentlich tieferen Temperaturen statt. So stellt man eine Bildung von Kohlenstoff auf polykristallinem Kobalt schon bei Temperaturen ab 100 °C fest (95), bei Eisen bei Raumtemperatur (96), bei Nickel erst ab 277 °C (97). Diese katalytische Zersetzung von CO auf Metalloberflächen ist auch die Ursache für die Verunreinigungen bei der Abscheidung von Metallen aus den Metallcarbonylen durch thermische Zersetzung.

Drei verschiedene Modelle werden diskutiert, für die Dissoziation des Kohlenmonoxids auf der Oberflache. Der erste Schritt ist immer die Adsorption des Kohlenmonoxids auf der Oberflache. Im Modell 1 folgt auf diesen Schritt die direkte Dissoziation in adsorbierten Kohlenstoff und Sauerstoff. Im dritten Schritt kann eine Reaktion von adsorbiertem Sauerstoff mit CO aus der Gasphase erfolgen, wobei CO_2 gebildet wird. Hier ist nur ein CO - Molekul beteiligt.

Im zweiten Modell reagieren zwei adsorbierte CO- Moleküle unter Bildung von CO_2, wobei ein Kohlenstoffatom zurückbleibt.
Beim dritten Modell reagiert adsorbiertes CO direkt mit CO in der Gasphase.
Welcher der Mechanismen letztlich gültig ist, hängt vom CO-Druck ab. Bei niedrigen CO- Drücken verläuft die Dissoziation nach Mechanismus 1, wobei eine Bedeckung der Oberfläche mit Kohlenstoff und Sauerstoff erfolgt.

2.3. Experimentelles

2.3.1. Dampfdrücke der eingesetzten Verbindungen

Vergleicht man die Dampfdrucke der eingesetzten Carbonyle, zeigt sich eine Abnahme vom Nickeltetracarbonyl über Eisenpentacarbonyl zum Dikobaltoctacarbonyl.

$Ni(CO)_4$: $\lg p = -1588/T + 7{,}755$ (98) (-20 °C bis 30 °C)

$Fe(CO)_5$: $\lg p = -2096/T + 8{,}4959$ (99) (-19 °C bis 31 °C)

$Co_2(CO)_8$: $\lg p = -5421/T + 17{,}6003$ (100) (-15 °C bis 42 °C)

Aus diesen Gleichungen konnten die Dampfdrücke des Ausgangsmaterials bei der Versuchstemperatur berechnet werden.

Nickeltetracarbonyl wurde eingesetzt bei	-10°C =	52,1 Torr
	0°C =	86,7 Torr
	20°C =	216,4 Torr
Eisenpentacarbonyl	bei 0°C =	6,5 Torr
	20°C =	22,2 Torr
Dikobaltoctacarbonyl	bei 30°C =	0,5 Torr
	40°C =	1,9 Torr

2.3.2. Experimentelle Ausführung

Der hohe Dampfdruck von Eisenpentacarbonyl und Nickeltetracarbonyl erforderte eine Änderung im Zuleitungssystem. Sie wurden in einem Kolben gemischt mit Argon vorgelegt und über ein Nadelventil wurde der Flow der Ausgangsverbindungen reguliert. Der Druck in der Apparatur während der Reaktion lag in allen Versuchen bei 180 mTorr. Der Gesamtflow aus Trager- und Reaktivgas war für die Versuche mit Nickeltetracarbonyl 9 sccm, da hier erste Versuche mit einer D3 Pumpe durchgeführt wurden. Bei Dikobaltoctacarbonyl konnte die Durchflußrate auf 60 sccm erhöht werden. In diesem Fall wurde eine D100 Pumpe verwendet und das Kühlfallensystem verändert.

Um zu klären, ob unter den üblichen Arbeitsbedingungen mit thermischer Zersetzung der Carbonyle zu rechnen ist, wurden Nickeltetracarbonyl und Dikobaltoctacarbonyl einige Male ohne Entladung in den Reaktor sublimiert (Kap. 2.4.2. und 2.5.1.).

2.4. Nickeltetracarbonyl

2.4.1. Einleitungssysteme

Bei Nickeltetracarbonyl wurden verschiedene Systeme zum Einbringen des Ausgangsmaterials verwendet

a) Einleiten mit Auslaß oberhalb der oberen Elektrode
Bei dieser Art des Einleitens findet eine starke Zersetzung des Ausgangsmaterials auf der oberen Elektrode statt. Es scheidet sich ein metallisch glänzender Film ab. Da bei diesen Versuchen gleichzeitig mit hohem Durchsatz an Nickeltetracarbonyl gearbeitet wurde, konnte trotzdem, wenn auch nur geringfügig eine Abscheidung auf der unteren Elektrode festgestellt werden. Nimmt man Dikobaltoctacarbonyl als Ausgangsmaterial erfolgt eine vollständige Zersetzung auf der oberen Elektrode.

b) Einleiten über eine Kapillare zwischen die Elektroden
Hier ist es möglich die Abscheidung weitestgehend auf den Raum zwischen den Elektroden zu beschränken, jedoch ist eine extrem ungleichmäßige Schichtdicke die Folge. So erhält man unterhalb des Kapillarenendes eine kreisförmige Abscheidungszone mit hoher Dicke (bis zu 10000Å), die außerdem im Zentrum pulvrig ist.

c) Einleiten durch eine Fritte zwischen die Elektrode

Diese Methode scheint eine gute Möglichkeit zu bieten, gleichmäßigere Schichten zu erzielen. Schon optisch konnte bei den Versuchen mit einer Fritte eine nur geringe Ortsabhangigkeit der Abscheidung festgstellt werden. Um die Verteilung der Schichtdicke über den gesamten Elektrodenquerschnitt zu bestimmen, wurden Objektträger quer über die Elektrode gelegt und diese im Abstand von 2 cm, 4 cm und 6 cm mit Glasplättchen abgedeckt. In Tabelle 2.1. sind die Ergebnisse dieser Versuche zusammengefast.

Tabelle 2.1. : Ortsabhängigkeit der Schichtdicke

V-Nr.	Mitte	2cm	4cm	6cm
	Schichtdicke Å			
10	4000	3500	1000	
7	1200	600	400	100
14	5000	3000	2000	1200
17	1500	1000	600	

Problematisch ist die Zersetzung des Nickeltetracarbonyls in der Fritte. Sie tritt vor allem bei höheren Durchflußraten auf und führt zu einer Verringerung der Abscheidungsrate. Außerdem muß die Fritte in diesen Fällen nach jedem Versuch gereinigt werden.

2.4.2. Thermische Versuche

Wird Nickeltetracarbonyl thermisch bei einem Druck von 180 mTorr und einem Anteil von 10% an der Gasphase im Reaktor umgesetzt, stellt man erst oberhalb von 100°C eine Abscheidung fest. Bei 120° C entstehen sehr dünne graue Schichten, während bei 150°C metallisch glänzende Schichten abgeschieden werden. Der Metallgehalt der thermisch hergestellten Filme betrug 98 bis 100%.

Tabelle 2.2. : Thermische Umsetzung von $Ni(CO)_4$

V-Nr.	t (h)	%Ni	E.T. °C	%$Ni(CO)_4$ in der Gasphase	
20	1,0	—	50	9,7	Druck in der Apparatur:
21	1,0	—	100	9,7	
23	1,0	95	150	7,6	200-230 mtorr
24	1,5	98	180	7,6	
19	2,0	100	200	7,6	

2.4.3. Plasmaabscheidung von Nickelfilmen aus Nickeltetracarbonyl

2.4.3.1. Variation der Substrattemperatur

Die Elektrodentemperatur wurde im Bereich von 40 bis 150 °C variiert. Dabei erhält man ein Maximum des Metallgehalts zwischen 80 °C und 100 °C. Elektrodentemperaturen zwischen 40 °C und 50 °C lieferten Werte, die deutlich geringer sind, als bei höheren Temperaturen (Tab 2.3.).

Tab. 2.3.: Abhangigkeit des Metallgehalts von der Substrattemperatur

T (C)	Leistung (Watt)	% Ni(CO)4 in der Gasphase	%Ni	% C	Widerstand (μΩcm)	
50	10	9.7	64	n.d.	n.d,	
100	10	8.7	78	n.d.	n.d.	
150	10	8.7	75	n.d.	400	Argon-Flow : 10 sccm
40	20	10.6	74	n.d.	870	Reaktionsdruck: 200-
80	20	10.6	97	0.7	150	220 mTorr
80	20	10.6	96	1.5	135	

2.4.3.2. Leistungsvariation

Deutlichere Effekte als bei Variation der Elektrodentemperatur, erhält man bei Veränderung der Leistung. Bei einer Elektrodentemperatur von 40 ^{o}C bis 50 ^{o}C sind Werte von 73 % bis 74 % Nickel zu erreichen. Bei 80 ^{o}C bis 100 ^{o}C wurde ein Maximum mit 96 % bis 97 % Nickel bei einer Leistung von 20 W erhalten. Höhere Leistung führt zu einer Abnahme des Metallgehalts (Tab. 2.4., Abb. 2.1.). In Abb. 2.1. ist außerdem die Abhängigkeit des Kobaltgehalts von der Leistung aufgeführt.

Tab. 2.4. : Variation der Leistung

L (Watt)	T (°C)	Ar/Ni(CO)$_4$	% Ni	% C	Widerstand (μΩcm)
10	50	9,7	64	n.d.	n.d.
20	50	10,6	74	n.d.	n.d.
50	50	9,7	73	n.d.	n.d.
100	50	10,8	67	n.d.	2800
10	100	8,7	78	n.d.	n.d.
20	80	10,6	97	n.d.	n.d.
50	100	10,6	73	n.d.	n.d.
100	100	10,6	64	n.d.	n.d.

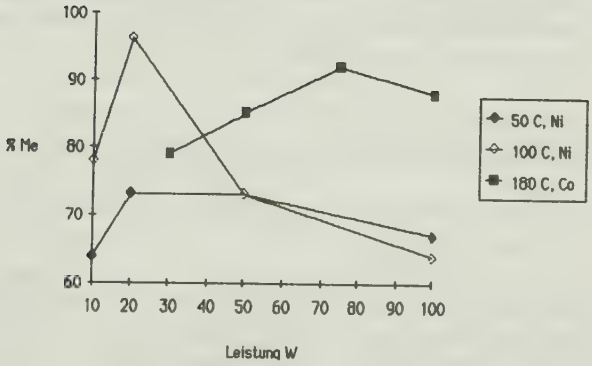


Abb 2.1. : Abhängigkeit des Metallgehalts von der Leistung (Kobalt wurde zum Vergleich mit aufgeführt)

2.4.3.3. Filmwiderstand

Der Widerstand von reinem massivem Nickel liegt bei 6,84 µΩcm. Die Widerstände der im Plasma hergestellten Filme weichen deutlich von diesem Wert ab. Mit zunehmendem Nickelgehalt erhält man eine Abnahme des Widerstandes. Der niedrigste Wert von 135 µΩcm wird für einen Film mit einem Metallgehalt von 96 % erzielt, während für einen Film mit 67 % Nickel der Widerstand bei 2800 µΩcm liegt.

2.5. Dikobaltoctacarbonyl

2.5.1. Thermische Versuche

Die thermische Umsetzung von Dikobaltoctacarbonyl führte bei einer Elektrodentemperatur von 180 °C zu einer geringfügigen Abscheidung auf der unteren Elektrode. Diese wurde mittels AAS untersucht. Der Metallgehalt der Schichten lag zwischen 68 und 71 %.

Tab.2.5. : Thermische Zersetzung von Dikobaltoctacarbonyl

V-Nr	E.T. (°C)	S.D. (Å)	A.R. (Å/min)	K.T. (°C)	%Co
TH1	160	202	2,7	27	69
TH2	180	180	2,0	27	71
TH3	180	208	1,7	40	68

Argon-Flow : 60 sccm
Druck : 200 mTorr

TH1 und TH2 hatten eine graue Farbe, während TH 3 eine braune Färbung aufwies. Für TH1 und TH2 wurde der Widerstand zu 1,2 x 10^4 µΩcm, bzw. 1,1 x 10^5 µΩcm bestimmt. Für TH3 lag er außerhalb des Meßbereichs (> 10^8µΩcm).

2.5.2. Plasmaunterstützte Versuche

2.5.2.1. Versuche ohne Wasserstoffzusatz

In dieser Versuchsreihe sollte die Abhängigkeit des Metallgehalts von Substrattemperatur und Leistung untersucht werden. Die Verwendbarkeit einer Glasfritte in der oberen Elektrode wurde in zwei Versuchen getestet. Die Abscheidungsrate in diesen Versuchen war mit 1,7 Å/min jedoch so gering, daß bei weiteren Versuchen die Glasfritte nicht mehr verwendet wurde.

Bei 30 W Leistung wurde die Elektrodentemperatur zwischen 30 °C und 180 °C variiert. Das gleiche Experiment wurde bei einer Leistung von 75 W gemacht.
Bei einer Temperatur von 30 °C und einer Leistung von 30 Watt erhält man einen Film mit 76 % Kobaltanteil. Bei der gleichen Leistung, jedoch einer Elektrodentemperatur von 180 °C steigt der Kobaltanteil auf 89 % bis 90 % an.
Bei einer Leistung von 75 W weisen bei 30 °C hergestellte Filme einen Metallgehalt von 82 % auf, bei 180 °C sind es 92% bis 95% (Tab. 2.6.).
Die Abhängigkeit von der Elektrodentemperatur bei einer Leistung von 30 W und 75 W sind in Abb.2.2. dargestellt.

Wird die Leistung bei einer konstanten Elektrodentemperatur von 10 W auf 100 W gesteigert, erhöht sich der Kobaltgehalt. Er erreicht ein Maximum bei einer Leistung von 75 W. Bei höherer Leistung verringert er sich wieder auf 88 % (Tab. 2.7.).

Tabelle 2.6.: Abhangigkeit von der Elektrodentemperatur bei 30 W und 75 W Leistung

V-Nr	Leistung (Watt)	T. (^{o}C)	% Co	% C	Widerstand (µΩcm)	
31	30	30	76	4	520	
3	30	100	79	n.d.	n.d.	
10	30	100	84	8	280	Argon- Flow: 60 sccm
12	30	150	88	n.d.	n.d.	Reaktionsdruck: 180 mTorr
11	30	180	89	9	202	
15	30	180	90	0	138	
30	75	30	82	n.d.	217	
8	75	100	81	n.d.	250	
7	75	150	88	10	180	
6	75	180	92	n.d.	180	
13	75	180	95	n.d.	100	
16	75	210	90	n.d.	170	

Tabelle 2.7.: Abhangigkeit von der Leistung bei 180 ^{o}C

V-Nr	Leistung (Watt)	T. (^{o}C)	% Co	% C	Widerstand (µΩcm)	
17	100	180	88	7	240	Argon-Flow: 60 sccm
6	75	180	92	n.d.	180	
15	30	180	90	0	138	
34	50	180	85	n.d.	260	Druck : 180 mTorr
33	10	180	88	n.d.	295	

In Abb. 2.2. sind die Metallgehalte der Versuche mit Dikobaltoctacarbonyl in Abhängigkeit von der Elektrodentemperatur dargestellt, wobei auch Versuche mit Wasserstoffzusatz berücksichtigt wurden.

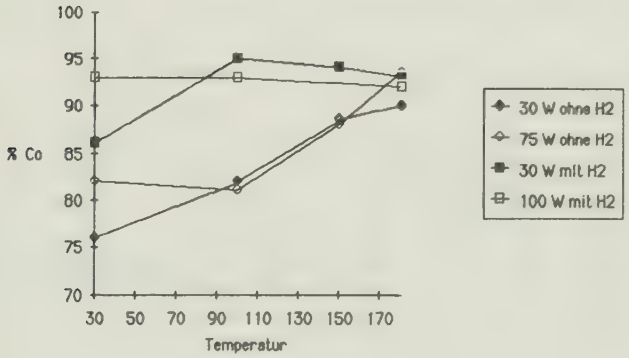


Abb. 2.2.: Abhängigkeit von der Elektrodentemperatur

2.5.2.2. Versuche, die mit Wasserstoffzusatz durchgeführt wurden

Versuche ohne Zusatz von Wasserstoff wiesen zum Teil deutliche Verunreinigungen auf. In einer Versuchsreihe wurde deshalb Wasserstoff dem Argon zugemischt. Es galt zu untersuchen, ob sich eine veränderte Leistungs- und Temperaturabhängigkeit des Metallgehalts zeigt.
Die Leistung wurde bei einer Elektrodentemperatur von 180 °C und bei Zugabe von 5% Wasserstoff variiert. Unter diesen Versuchsbedingungen konnte nur eine geringe Abhängigkeit des Kobaltanteils von der Leistung festgestellt werden. Zwischen 30 W und 100 W lag der Metallgehalt bei 92 % bis 94 %. Oberhalb von 100 W

verringerte sich der Metallgehalt auf 87 % bis 89 % (Tab. 2.8.). Zusätzlich wurde ein Versuch bei einer Substrattemperatur von 30 °C durchgeführt und bei 100 W Leistung. Der Kobaltgehalt lag hier bei 93 %, d.h. bei hoher Leistung spielt die Elektrodentemperatur nur eine geringe Rolle. Dagegen konnte bei einer Elektrodentemperatur von 30 ° und einer Leistung von 30 W eine Abnahme des Metallgehalts auf 86 % festgestellt werden (Tab. 2.9., V-Nr. 41).

Tab. 2.8. : Abhängigkeit von der Leistung

V-Nr	Leistung (Watt)	T (C)	% H_2	% Co	% C	Widerstand (μΩcm)	
39	30	180	5	94	1,2	68	
35	75	180	5	93	5,0	122	
36	100	180	5	92	3,2	110	
38	130	180	5	89	n.d.	235	Gesamt-Flow: 60 sccm
37	150	180	5	87	n.d.	184	
43	100	30	5	93	2,3	117	

Tab. 2.9. : Abhängigkeit von der Temperatur bei konstanter Leistung mit H_2

V-Nr	Leistung (Watt)	T (C)	% H_2	% Co	% C	Widerstand (μΩcm)	
39	30	180	5	94	1,2	68	Gesamt-Flow: 60 sccm
44	30	180	5	93	n.d.	98	
45	30	150	5	94	n.d.	110	
46	30	100	5	93	1,7	120	
40	30	100	5	95	1,4	94	
41	30	30	5	86	n.d.	259	

Erhöht man den Wasserstoffanteil der Gasphase von 0 % auf 17 %, so steigt der Metallgehalt auf 98 % bis 100 %.
Dabei spielt es keine Rolle, ob bei einer Leistung von 10 W oder 30 W gearbeitet wird (Abb. 2.3., Tab. 2.10.)

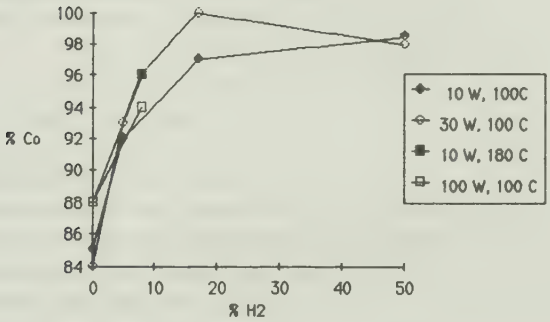


Abb. 2.3. : Abhängigkeit des Metallgehalts vom Wasserstoffanteil

Tab. 2.10. : Abhängigkeit vom prozentualen Wasserstoffanteil

V-Nr	Leistung (Watt)	T (°C)	$\%H_2$	% Co	% C	Widerstand (μΩcm)
53	10	100	0	85	n.d.	360
50	10	100	5	92	2	127
52	10	100	17	97	1,8	28
51	10	100	50	98	n.d.	24
33	10	180	0	88	n.d.	295
29	10	180	8	94	n.d.	105
10	30	100	0	84	8	280
46	30	100	5	93	n.d.	120
47	30	100	8	96	n.d.	58
48	30	100	17	100	1,2	16
49	30	100	50	98	2,1	32

2.5.2.3. Filmwiderstand

Bei den meisten Versuchen lag der Filmwiderstand deutlich höher als im massiven Metall. Bei Schichten mit sehr hohem Reinheitsgrad wurden Widerstände gefunden, die nahe dem in der Literatur angegebenen Werten für das massive Kobalt von 6,2 µΩcm lagen (101). So konnten für Versuche mit 17 % und 50 % Wasserstoffbeimischung Werte im Bereich von 16 bis 32 µΩcm erreicht werden (V-Nr. 48,51,52). Der Widerstand der Kobaltfilme zeigte entsprechend den Nickelfilmen eine Abhängigkeit vom Metallgehalt.

2.5.2.4. Abscheidungsraten

Die Abscheidungsrate wies nur eine geringe Abhängigkeit von der Leistung und Temperatur auf. Die Abscheidungsrate lag in den meisten Versuchen bei 20 Å/min mit Abweichungen um ± 5 Å/min. Nur Versuche, die bei einer Substrattemperatur von 30 ^{0}C durchgeführt wurden, ergaben einen Temperatureffekt. Hier stieg die Abscheidungsrate auf 40 ± 5 Å/min an.

2.5.2.5. Qualitative Diskussion der Haftfestigkeit der Filme auf den Glassubstraten

Die Haftung von Filmen auf einem Substrat wird durch verschiedene Faktoren bestimmt, so die Substratbeschaffenheit, die Reinheit des Substrats, die Filmzusammensetzung und Spannungen im Film. Damit wird die Haftfestigkeit auch bestimmt durch die Herstellungsbedingungen.
Die Substrate waren in allen Versuchen aus Glas und die Vorbehandlungsmethode wie im experimentellen Teil beschrieben. Trotzdem konnte eine unterschiedliche Haftung festgestellt werden, wobei diese nur qualitativ bestimmt wurde. Als Kriterien wurden die Abkratzfestigkeit, die Abreißfestigkeit mittels Klebestreifen und die Tendenz zum Absplittern genommen. Manuelles Abkratzen der Filme von den Glassubstraten mit einem spitzen Gegenstand war in jedem Fall möglich. Bei einigen Versuchen begannen die Filme im Verlauf von Tagen sich spontan

abzulösen (Tab. 2.7., V-Nr. 33) , oder nach mechanischer Behandlung, wie beim Brechen oder Lackieren von Substraten (Tab. 2.10., V.-Nr. 51, 52).

Zum einen spielte dabei die Schichtdicke eine Rolle. Filme mit einer Dicke von mehr als 4000 Å splitterten vom Substrat ab. Zum zweiten zeigte die Haftfestigkeit der Filme auch eine Abhängigkeit von der Leistung. So wiesen Filme, die bei einer Leistung von 100 bis 150 W hergestellt wurden, relativ gute Haftfestigkeiten auf. Mit 30 W hergestellte Filme splitterten beim Brechen der Substrate ab.

Bei zwei Filmen (hergestellt bei 75 W, einer Elektrodentemperatur von 180 ^{0}C und mit 5% Wasserstoffbeimischung) wurden Kupferstreifen auf den Film geklebt und abgerissen. Das Ergebniss dieser Tests lag im Bereich von 50 p bei einer Breite des Streifens von 0,45 cm. Man muß jedoch berücksichtigen, daß möglicherweise der Klebstoff auch durch Poren in den Film eingedrungen ist und so dessen Haftfestigkeit verfälscht hat. Deshalb wurden zum Vergleich Abreißtests mit Tesafilm durchgeführt. Sie ergaben eine Haftfestigkeit von 50 bis 60 p für einen 0,45 cm breiten Streifen. Wenn die Herstellung mit 5 % Wasserstoffzusatz erfolgte, konnten die Filme mit diesem Streifen nicht entfernt werden.
Filme mit geringerem Metallgehalt schienen generell besser zu haften.

2.6. Eisen-Kobalt-Legierungen

2.6.1. Versuchsbedingungen

Versucht wurde, Legierungen aus zwei Metallen in beliebiger Zusammensetzung im Plasma abzuscheiden. Ausgangssubstanzen waren Eisenpentacarbonyl und Dikobaltoctacarbonyl. Beide Carbonyle wurden getrennt in den Reaktor eingespeist. Konstant blieb der Kobaltcarbonyl-Flow in allen Versuchen. Das Mischungsverhältnis bestimmte der Eisenpentacarbonyl-Flow. Die Regulierung dieses Flows erfolgte mittels Nadelventil und Rotameter, wobei das Vorratsgefäß in einigen Versuchen auf 0 °C gekühlt wurde, in anderen bei Raumtemperatur gehalten wurde, um die Bandbreite der möglichen Zusammensetzung zu erhöhen. Die Eichung des Rotameters erfolgte vor Versuchsbeginn mittels Argon. 0,5 SkT entsprechen dabei etwa 5 sccm Argon, 20 SkT 9 sccm und 30 SkT etwa 12 sccm. Über den Dampfdruck des Eisenpentacarbonyls wurde der Flow dieser Verbindung bestimmt.

Die Elektrodentemperatur lag bei den meisten Versuchen bei 180 °C und die Leistung bei 75 W. Der Wasserstoffanteil in der Gasphase betrug 5%. Bei drei Versuchen (Tab.2.11., V-Nr. 3, 10, 11) wurde die Elektrodentemperatur auf 100 °C reduziert, der Wasserstoffanteil auf 17 % erhöht und die Leistung auf 30 Watt verringert.

Tabelle 2.11.: Eisen-Kobalt-Filme

V-Nr	$Fe(CO)_5$-Flow (sccm)	% Fe	%Co	% Metall tot.	Fe/Co	% C	Rate (µ g/cm2 (µΩcm) min)	Widerstand
1	0,43	88	0	88		4	7	110
2	0,08	82	0	82		3	0,7	610
3	0,08 *	93	0	93		3	1,2	160
4	0,15	21	62	83	1:3	2	2,8	300
5	0,26	31	64	95	1:2	0,3	4	n.d.
6	0,35	79	11	90	1:0,1	5	4,2	250
7	0,04	10	80	90	1:8	n.d.	2,3	240
8	0,08	17	77	94	1:4,5	4	0,4	180
9	0,13	29	60	89	1:2	1	4,7	140
10	0,04 *	11	82	93	1:7,5	3	2,0	180
11	0,08 *	18	76	94	1:4,2	2	2,2	130

konst. Parameter: Leistung 75 W, Gesamt-Flow 60 sccm, E.T. : 180 °C
für mit * gekennz. Vers. : Leistung 30 W, E.T. 100°C, H_2-Flow 17 %

2.6.2. Ergebnisse

Einige Versuche wurden mit reinem Eisenpentacarbonyl durchgeführt, um die Abscheidung dieser Verbindung unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zu untersuchen. Man erhielt metallisch glänzende Filme, die 82% bis 93 % Eisen aufwiesen. Der Höchstwert von 93 % wurde mit 30 W Leistung, 100 ^{0}C Substrattemperatur und bei Zugabe von 17 % Wasserstoff erreicht. Bei einem Gemisch von Eisen und Kobalt in den Schichten konnten Metallgehalte von 88 bis 95 % gemessen werden. Das Verhältniss von Eisen zu Kobalt in den Filmen wurde variiert von 1 zu 8 bis 1 zu 0,1, in Prozenten ausgedrückt von 79 % Eisen zu 11 % Kobalt und von 10 % Eisen zu 80 % Kobalt (Abb. 2.4.).
Problematisch war es, einheitliche Filme zu bekommen. So wiesen die Filme Randbezirke auf, die von bräunlicher Farbe waren. In diesem Bereich war keine Leitfähigkeit mehr meßbar. Diese Randbezirke konnten bei Zugabe von 17 % Wasserstoff verhindert werden (mit * gekennzeichnete Versuche, Tab. 2.11.).

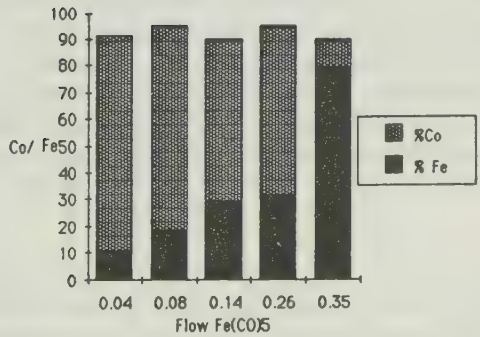


Abb. 2.4.: Prozentuale Anteile von Eisen und Kobalt in den Filmen in Abhängigkeit vom Eisenpentacarbonyl-Flow

2.6.3. Oxidationsverhalten der Filme

Es ist z.B. bekannt, daß hochreine Eisenfilme mit Wasser eine Oxidschicht auf der Oberfläche bilden, die eine passivierende Funktion besitzt (102). Sind Dislokationen und Fremdatome im Gitter vorhanden, so ist die Oxidation im Innern des Films durch Diffusionsprozesse möglich. Für viele Anwendungsgebiete jedoch, so z.B. für Speicherelemente, ist die Resistenz von Filmen gegen Oxidation von Bedeutung. Die im Plasma hergestellten Filme zeigten eine starke Tendenz zu oxidieren. Verschiedene Faktoren spielen dabei eine Rolle. Es können bei der Abscheidung Gitterfehler auftreten. Eine hohe Temperatur während der Abscheidung kann die Zahl dieser Gitterfehler verringern, da die Diffusion der Atome zunimmt. Ein Bombardement des Films mit hochenergetischen Teilchen, wie z.B. Ionen, kann Dislokationen im Gitter hervorrufen (103). Bei PACVD- Prozessen spielt auch der Einbau von Fremdatomen eine bedeutende Rolle.
Eisenfilme wiesen z.B. eine starke Tendenz zur Oxidation auf. Die frisch hergestellten Filme zeigten nach zwei Tagen deutliche Rostspuren, die sich innerhalb von zwei Wochen stark vergrößerten. Auch die bräunlichen Randzonen der Filme vergrößerten sich. Die Analyse eines Films nach drei Monaten zeigte eine Abnahme des Metallgehalts von 88 auf 61 %. Auch die Nickelfilme oxidierten mit der Zeit. Nach etwa einem Jahr hatten sich nicht geschützte Filme schwarz verfärbt. Ein Film mit ursprünglich 79 % Nickel enthielt nur noch 58 % Nickel. Im Gegensatz dazu zeigten Kobaltfilme und Filme aus Eisen und Kobalt nur geringe Tendenzen zu oxidieren.
Die Reinheit der Filme scheint dabei eine bedeutende Rolle zu spielen. Filme mit einem Metallgehalt von mehr als 96 % erwiesen sich als relativ resistent gegen Oxidation, vor allem wenn sie bei niedrigen Leistungen und Wasserstoffzusatz hergestellt wurden.

2.7. Zusammenfassung

Es wurden Versuche mit Nickeltetracarbonyl und Dikobaltoctacarbonyl ohne Wasserstoffzusatz durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß der Metallgehalt der Filme zunimmt, wenn die Leistung erhöht wird, ein Maximum erreicht und anschließend mit zunehmender Leistung wieder fällt (Abb. 2.1.). Das Maximum liegt jedoch für

Kobalt in einem höheren Leistungsbereich. Für den Metallgehalt der Kobaltfilme ergibt sich ein Maximum bei 75 W, bei Nickelfilmen ein Maximum im Bereich von 20 bis 30 W. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß im Mittel mehr Energie für die Entfernung der CO- Gruppen bei Dikobaltoctacarbonyl aufzuwenden ist, als bei Nickel und Eisen. Die Dissoziationsenergie beträgt für Nickeltetracarbonyl 588 kJ/mol, für Eisenpentacarbonyl 585 kJ/mol und für Dikobaltoctacarbonyl 1160 kJ/mol.

Dikobaltoctacarbonyl wurde außerdem mit Wasserstoffzusatz zum Tragergas Argon umgesetzt. Es wurde die Abhängigkeit des Metallgehalts von der Substrattemperatur und der Leistung untersucht. Dabei zeigte sich, daß im Bereich von 30 bis 100 W keine ausgeprägte Leistungsabhängigkeit vorhanden ist. Erst oberhalb von 100 W führte eine weitere Erhöhung der Leistung zu einer Abnahme des Metallgehalts. Die Substrattemperatur (30 °C-180 °C) wirkt sich vor allem bei niedriger Leistung (10 W -30 W) aus. Für Versuche, die entweder bei einer Leistung größer als 30 W oder bei einer Substrattemperatur höher als 30 °C durchgeführt wurden, erhielt man Metallgehalte von 92 bis 95 % (Abb. 2.2.). Wird bei einer Temperatur von 30 °C und niedriger Leistung gearbeitet, so liegt der Metallgehalt nur bei 86 %. Möglicherweise reicht die unter diesen Bedingungen zugeführte Energie nicht aus, um die Ausgangsverbindung vollständig umzusetzen.

Die Substrattemperatur wirkt sich auch auf die Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit der im Plasma vorhandenen Teilchen aus. Bei der Umsetzung von Carbonylen spielt vor allem die Desorptionsgeschwindigkeit von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffsuboxiden eine Rolle. So liegen z.B die Temperaturen für die thermische Desorption des CO von einer Eisenfläche [111] bei >70 °C, >150 °C und >610 °C, wobei bei 610 °C dissoziativ adsorbiertes CO desorbiert (96). Für CO adsorbiert auf polykristallinem Kobalt stellt man eine schnelle Desorption oberhalb von 80 °C fest (95) und für Ni [110] oberhalb von 180 °C (97).

Ebenfalls einen Einfluß auf die Desorption hat das Bombardement des Films mit hochenergetischen Teilchen. So konnte für Eisen [111] bei Bombardement mit Ar^+-Ionen eine Desorption von assoziativ adsorbierten Zuständen festgestellt werden (87). Keinen Einfluß hatte ein Ionenbombardement auf dissoziativ adsorbiertes CO.

Eine Leistungserhöhung bei niedrigen Substrattemperaturen kann somit zum einen die Zersetzung des Ausgangsmaterials fördern, zum anderen auch die Desorption von adsorbierten Teilchen wie CO.

Bei höherer Elektrodentemperatur ist anzunehmen, daß die Desorption von CO zu einem beträchtlichen Teil auf thermische Effekte zurückzuführen ist und damit auch bei niedriger Leistung höhere Metallgehalte zu erreichen sind. Bestätigt wird dies durch Versuche, die bei 30 W und 100 °C bis 180 °C Elektrodentemperatur durchgeführt wurden.

Photochemische Reaktionen und die massenspektroskopische Fragmentierung können Hinweise auf mögliche Reaktionen der Carbonyle im Plasma geben.
So ist bei der photochemischen und massenspektroskopischen Untersuchung der sukzsessive Verlust von CO- Gruppen vorherrschend. Bei der Dissoziation von Carbonylen mittels metastabiler Edelgase (104, 105) werden unter Verlust der CO-Gruppen angeregte Metallatome gebildet. Auch massenspektroskopische Untersuchungen ergeben einen sukzessiven Verlust der Carbonylgruppen (106). Es entstehen dabei auch Fragmente wie NiC_2O^+, NiC_3O^+, NiO^+,NiC^+, NiC_2^+,$C_2O_2^+$, C_2^+ (107). Man kann daraus schließen, daß auch unter Plasmabedingungen der Bruch der M-CO- Bindung die Hauptreaktion ist.
Im Plasma kann außerdem eine Zersetzung des Kohlenmonoxids stattfinden, wobei verschiedene Kohlenstoff- und Sauerstoffverbindungen gebildet werden. So wurden von Evans und Jennings massenspektroskopisch die im CO- Plasma auftretenden Spezies untersucht. Sie fanden mit abnehmender Konzentration folgende Ionen : CO_2^+, CO^+, C^+,C_2O^+, O^+, O_2^+,$C_3O_2^+$ und H_2O^+ (90). Mc Taggert beschrieb die Bildung von Kohlenstoffsuboxiden im Plasma und die Abscheidung polymerer Kohlenstoffverbindungen (108). Mit einem Einbau dieser Verbindungen in den Film muß gerechnet werden. Zusätzlich können auf Grund der Leckrate der Apparatur (2-5 x10 $^{-4}$ Torr l/sec) weitere Fremdgase in ihr vorhanden sein, die in den Film eingebaut werden, wobei bei der Metallabscheidung vor allem die Oxidbildung eine Rolle spielt.

Bei der Filmabscheidung muß zum einen die zugeführte Energie ausreichen, um das Ausgangsmaterial vollständig zu zersetzen und dabei gebildetes CO zu desorbieren, zum anderen jedoch sollte die Energie nicht zu hoch sein, damit die Zersetzung des Kohlenmonoxids und der Einbau von Fremdgasen in den Film nicht zur Hauptreaktion wird. Der Anstieg des Metallgehalts mit zunehmender Leistung kann damit auf eine zunehmende Zersetzung des Ausgangsmaterials zurückgeführt werden. Die Abnahme bei hoher Leistung auf den vermehrten Einbau von Fremdsubstanzen.

Bei Wasserstoffzusatz verändert sich das Bild. Hier spielt der Abtransport von Kohlenstoff und die Reduktion des Metalls eine bedeutende Rolle. Der Wasserstoffanteil wird hier der bestimmenden Faktor. Man erhält mit zunehmendem Wasserstoffanteil (von 0% bis 17 %) eine Zunahme des Kobaltgehalts auf 98 bis 100 %.

Veprek untersuchte die Kohlenstoffabscheidung aus CO in einem Tunnelreaktor und den Einfluß, den Wasserstoffzusatz auf die Abscheidung hat (110). Wasserstoff in der Entladung führt zur Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenstoff, und ermöglicht den Transport des Kohlenstoffs aus der Plasmazone. Die Bildung der Kohlenwasserstoffe erfolgt in einem Bereich der niedrigeren Energie (E_1), die Zersetzung bei höherer Energie (E_2).

$$z\,C(s) + x/n\,H_n \overset{E_1}{\underset{E_2}{\rightleftarrows}} C_zH_x(g) \qquad E_1 < E_2$$

Die Bildung von Kohlenwasserstoffen kann dabei noch begünstigt werden durch die katalytische Wirkung des Metalls. Sowohl Eisen, als auch Kobalt und Nickel gehören zu den aktivsten Metallen für die katalytische Hydrierung von Kohlenstoff.

2.8. Nachbehandlung von Kobalt und Nickelfilmen

Die Auswirkungen verschiedener Nachbehandlungsmethoden auf die Leitfähigkeit der Filme wurde untersucht. Einige Filme wurden deshalb in einer Plasma-Anlage der Firma PLASMA TECHNOLOGY nachbehandelt, mit zwei verschiedenen Reaktoren.

Reaktor 1 : Reaktor für Ätzprozesse
Reaktor 2 : Reaktor für Abscheidungprozesse

Versuchsbedingungen in den beiden Reaktoren:

Reaktor 1	Reaktor 2
Leistung: 200 W	Leistung : 50 W
self- Bias der unteren Elektrode : 500 V	Substrattemperatur: 350-400 ^{o}C
Druck in der Apparatur: 100 mTorr	Druck in der Apparatur: 150 mTorr
Argon-Flow: 60 sccm	Wasserstoff-Flow :100 sccm
oder	Leistung: 0 W
Wasserstoff-Flow: 35 sccm	

Die Nachbehandlungsdauer betrug in den meisten Fällen 30 min, bei den Versuchen 52 und 48 wurde sie auf 2 h erhöht.

a) Nickelfilme

V-Nr	Widerstand	Bemerkungen
	µΩcm	
13a	950	vor der Nachbehandlung
13c	1100	200 W, Reaktor 1, Argon
13b	540	200 W, Reaktor 1, H_2
13e	150	0 W, Reaktor 2, H_2
33	500	vor der Nachbehandlung
33	47	0 W, Reaktor 2, H_2

b) Kobaltfilme			Abnahme des Widerstands in %
35	122	vor der Nachbehandlung	
35	60	0 W Reaktor 2 /H_2	-50 %
40	122	vor der Nachbehandlung	
40	75	0 W Reaktor 2 /H_2	- 25 %
52	28	0W Reaktor 2 /H_2	-0 %
48	16	0W Reaktor 2 /H_2	-0 %

Filme, die im Ätzreaktor nachbehandelt wurden, wiesen große Gewichtsverluste auf. So wurden Schichten mit einer Dicke von 1000 Å vollständig weggesputtert, Filme mit 2200 Å nahmen um 52% auf 1067 Å ab. Der Widerstand der Filme nahm bei Argonbehandlung geringfügig zu, während bei Behandlung mit Wasserstoff der Widerstand der Filme reduziert wurde. So wies ein Nickelfilm vor der Behandlung im Reaktor 1 einen Widerstand von 950 µΩcm auf. Nach der Nachbehandlung mit Argon waren es 1100 µΩcm, mit Wasserstoff lediglich noch 540 µΩcm.

Bei thermischer Behandlung unter Wasserstoffatmosphäre bei 350 °C bis 400 °C erhöht sich die Leitfähigkeit der Filme deutlich. So nahm der Widerstand der Schichten auf 150 µΩcm ab (zuvor 950 µΩcm), bzw. auf 47 µΩcm. Eine Nachbehandlung von Kobaltfilmen, die unter unterschiedlichen Bedingungen hergestellt worden waren, führte zu einer deutliche Verringerung des Widerstandes. Diese Verringerung kann auf die Reduktion von gebildeten Oxiden zurückgeführt werden. Deutlich wurde dies bei der Behandlung von nachoxidierten Nickelfilmen. Eine Reduktion des Widerstandes von 950 µΩcm auf 150 µΩcm , und von 410 µΩcm auf 47 µΩcm war in diesem Fall möglich. Eine Reihe von Kobaltfilmen wurde ebenfalls nachbehandelt. Dabei zeigten Filme, die schon direkt nach der Herstellung geringe Widerstände von 16 bis 70 µΩcm aufwiesen, keine weitere Reduktion des Widerstandes (V-Nr. 48, 52), während bei Filmen mit höheren Widerständen eine Verringerung um bis zu 50 % möglich war (V-Nr. 35, 40).

2.9. Rasterelektronenmikroskopaufnahmen

Von einigen Filmen wurden Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen gemacht. Diese zeigten meist wenig ausgeprägte Strukturen. So wirkten Nickelfilme, die mit geringer Abscheidungsrate hergestellt wurden, glatt. Bei höherer Abscheidungsrate zeigten die Filme eine etwas welligere Struktur. Auch die Kobaltfilme sind normalerweise von nur gering ausgeprägter Struktur. Filme die nach der Herstellung nochmals thermisch nachbehandelt wurden, zeigten keine Veränderung in der Struktur. Einzige Ausnahme bildeten Nickelschichten, die nach einer Nachbehandlung bei 350 ^{0}C Löcher aufwiesen (Abb.2.7.).
Vermutlich war die Bildung dieser Poren auf Spannungen im Film zurückzuführen.

2.10. Messung der Hysteresekurven

2.10.1. Magnetische Eigenschaften dünner Filme (109)

Dünne magnetische Filme unterscheiden sich in einigen Eigenschaften vom massiven Material. So weisen Filme, deren Schichtdicken < 400 Å sind, Wände auf, die immer in der Schichtebene liegen. Man bezeichnet diese Form der Wände als Neel- Wände. Zwischen 400 und 1000 Å bildet sich ein kompliziertes Wandmuster aus, die sogenannten Stacheldraht-Wände, die Übergänge zwischen Neel und Blochwänden darstellen. Oberhalb von 1000 Å findet man vor allem Blochwände.
Ferromagnetismus ist ein kooperatives Phänomen. Bei dünnen Filmen wächst das Verhältniss von Oberflächenatomen zu inneren Atomen. Für Filme mit einer Schichtdicken kleiner 30 Å wirkt sich dies auf die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung aus. Die Magnetisierung der Proben verringert sich. Theoretische Berechnungen besagen, daß für eine Monolage bei -273 ^{0}C keine Magnetisierung mehr möglich wäre, da hier das Austauschintegral verschwindet.

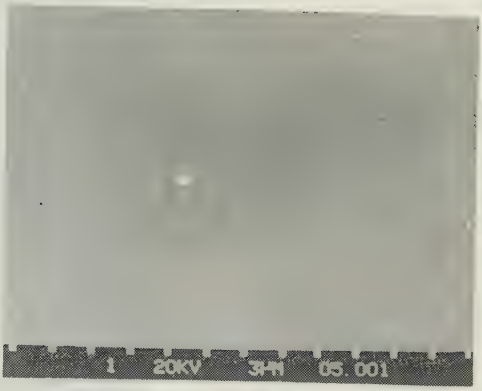


Abb.2.5.. Nickelfilm

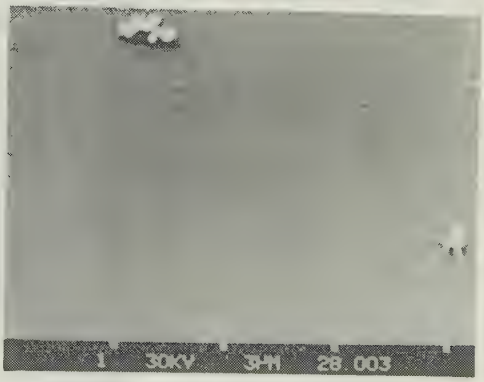


Abb. 2.6.: Grober strukturierter Nickelfilm

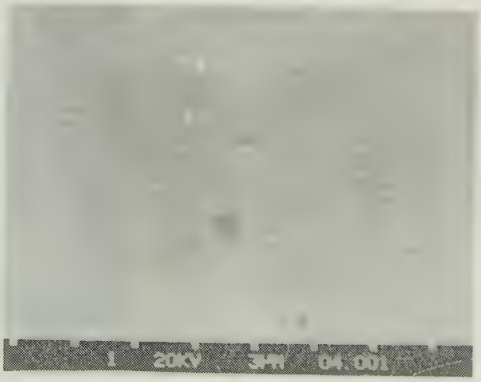


Abb. 2.7. : Lochbildung in einem Nickelfilm

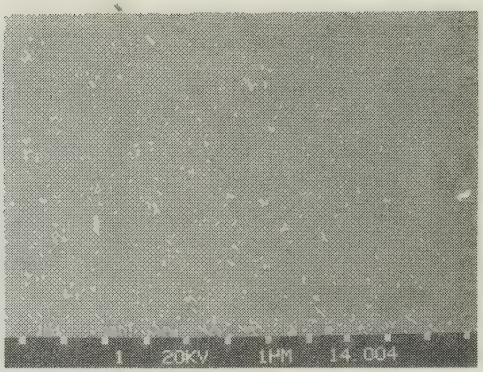


Abb.2.8. : Kobaltfilm nicht nachbehandelt

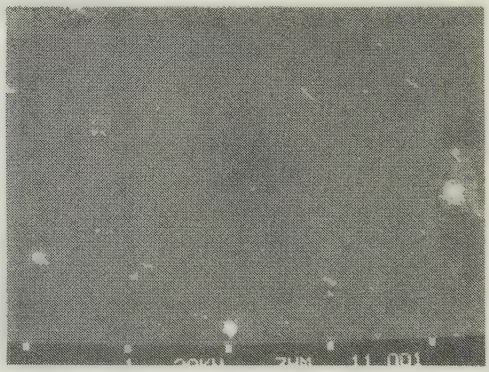


Abb. 2.9.: Kobaltfilm nachbehandelt

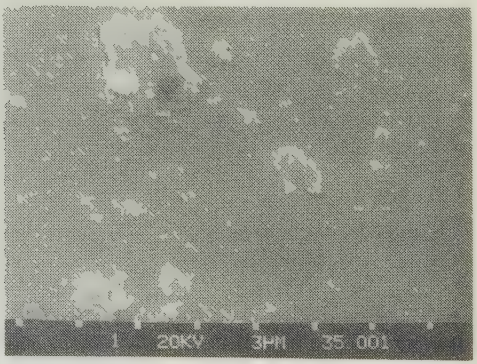


Abb.2.10.: Oxidbildung auf einem Eisenfilm

Die Ummagnetisierung in dünnen Filmen kann erfolgen:

- durch Ummagnetisierung einzelner Bereiche
- durch Wandverschiebung
- homogene Drehung der Magnetisierung der ganzen Schicht.

Bei homogener Drehung erfolgt die Ummagnetisierung in sehr kurzer Zeit (wenige Nanosekunden). Sie tritt auf bei einachsiger Anisotropie. Man erhält in diesem Fall bei Anlegen eines Magnetfeldes in der leichten Richtung eine rechteckige Hysteresekurve, d.h. schon für kleine Magnetfelder wird die maximale Sättigung erreicht. In die schwere Richtung erhält man schmale Hysteresekurven (111).

Die Koerzitivfeldstärke hängt von verschiedenen Parametern ab. Je größer die Anisotropiekonstante und die Magnetostriktion sind, desto großer ist die Koerzitivfeldstärke. Sowohl Herstellungsmethode, als auch chemische Zusammensetzung eines Films beeinflussen deshalb die Koerzitivfeldstärke. Magnetische Eigenschaften hängen z.B. vom Aufdampfwinkel ab,oder, bei der elektrochemischen Abscheidung auf anodischem Aluminiumoxid, von der Badzusammensetzung beim Anodisieren (112). Auch die Korngröße spielt eine Rolle. Die Koerzitivfeldstärke und das Rechteckcharakteristikum von Kobaltfilmen fällt mit zunehmender Partikelgröße für Filme mit einer Dicke von 100 bis 800 Å (113). Ebenfalls von Bedeutung ist die Schichtdicke. Mit zunehmender Schichtdicke verringert sich die Koerzitivfeldstärke (114). Auch Verunreinigungen z.B. mit Kohlenstoff und Sauerstoff haben starke Folgen für die Hystereseerscheinungen der Filme. Abbildung 2.11. zeigt die Hysteresekurven eines Kobalt-Nickelfilm mit und ohne Zusatz von Sauerstoff (115).

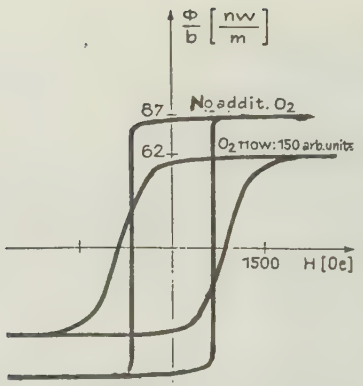


Fig. 12: Hysteresis loops for identical layers deposited with different partial pressures O_2

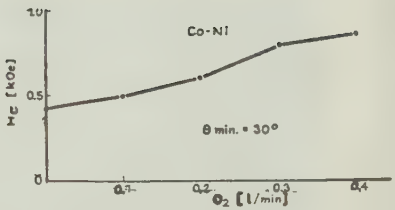


Fig. 13 O_2-effect on CoNi thin film coercivity

Abb. 2.11.: Auswirkung von Sauerstoff auf die Koerzitivfedstärke von Co-Ni-Filmen (115)

2.10.2. Anwendung von magnetischen Filmen

Dünne magnetische Filme werden vor allem für die Digital- oder Analog-Aufzeichnung eingesetzt. Als Speichermaterial für Audio- und Video-Anwendung bisher am häufigsten verwendete Materialien sind in Polymermatrix eingebettete Metallpartikel, γ-Fe_2O_3 und CrO_2 Partikel. In den letzten Jahren wurde verstärkt die Verwendbarkeit dünner ferromagnetischer Filme untersucht. Neueste Forschung beschäftigt sich vor allem mit der Abscheidung von Kobalt-Chrom-Schichten. Sie hatten sich als besonders geeignet für die Perpendikular-Aufzeichnung erwiesen (116,117). Hergestellt werden diese Schichten normalerweise mittels Sputtern. Für die Longitudinal-Aufzeichnug verwendetes Material sind, meist elektrolytisch oder chemisch abgeschiedene Filme aus Kobalt-Phosphor, Kobalt- Nickel-Phosphor oder γ-Fe_2O_3 mit Kobalt dotiert (118,119). Für die Longitudinal-Aufzeichnung werden besonders dünne Filme verlangt, deren Schichtdicken unter 1000 Å liegen. Dies bringt jedoch auch Probleme bezüglich der Korrosionsbeständigkeit mit sich.

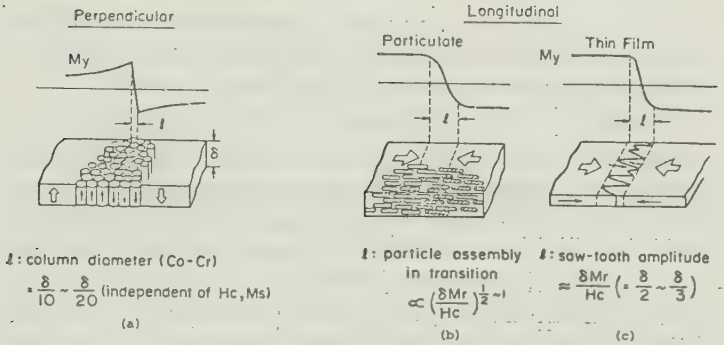


Abb. 2.12. : Modell für perpendikulare und longitudinale Aufzeichnung (120)

2.10.3. Messungen der Hysteresekurven einiger Filme

Von einigen Filmen wurden Hysteresekurven mittels Vibrationsmagnetometer aufgenommen. Die Herstellungsbedingungen für diese Filme waren:
1) Kobalt, 180 °C, 100 W und 7 % Wasserstoffzusatz, nachbehandelt bei 350 °C
2.) Kobalt, 100 °C, 30 W und 17 % Wasserstoffzusatz (Probe 4),
3.) Eisen und Kobalt (11%/79%), 180 °C, 75 W, 5% Wasserstoff (Probe 3),
4.) Nickel, 100 °C, 20 W, ohne Wasserstoff, nachbehandelt bei 350 °C.
Bei fast allen Messungen wurde das Magnetfeld in der Filmebene angelegt. Eine Ausnahme bildeten zwei Versuche, bei denen zusätzlich die Hysteresekurven bei einem senkrecht zur Filmebene angelegten Magnetfeld aufgenommen wurden.

Bei der Hysteresekurve aus dem ersten Versuch liegt das Verhältnis von remanenter Magnetisierung zur Sättigungsmagnetisierung (M_r/M_s) bei 0,45, und die Koerzitivfeldstärke bei 68 Oe. Wird das Magnetfeld senkrecht zur Schichtebene angelegt, verringert sich die Koerzitivfeldstärke auf 46 Oe und das Verhältnis von M_r/M_s auf 0,08.

Probe 4 weist eine Koerzitivfeldstärke von 15 Oe auf und ein Verhältniss von

M_r/M_s von 0,9. Die Koerzitivfeldstärke von Probe 3 liegt bei 150 Oe, das Verhältnis von remanenter Magnetisierung zur Sättigungsmagnetisierung bei 0,2. Der Nickelfilm weist eine Koerzitivfeldstärke von 37 Oe auf. Das Verhältnis von Sättigungsmagnetisierung zur remanenten Magnetisierung beträgt 0,9.

Das Verhältnis von M_r/M_s ist ein Maß für den Rechteckcharakter der Hysteresekurven und damit für die Anisotropie der Magnetisierung. Somit weisen Probe 4 und der Nickelfilm annähernd eine einachsige Anisotropie in der Filmebene auf. Der Metallgehalt wurde nur für den Kobaltfilm bestimmt. Er enthält 98 % Kobalt, d.h. eine Störung der Magnetisierung durch Fremdatome dürfte hier nur eine geringe Rolle spielen. Auch für Probe 1 liegt die leichte Richtung der Magnetisierung in der Filmebene. Jedoch ist das Verhältnis von M_r/M_s wesentlich kleiner als 1. Senkrecht zur Filmebene ist dieses Verhältnis noch wesentlich geringer. Man hat also auch hier die leichtere Richtung in der Filmebene. Jedoch zeigt der Film eine starken Einfluß von Streufeldern, die vermutlich auf Verunreinigungen im Film mit Kohlenstoff und Sauerstoff zurückzuführen sind. Der Film aus Eisen und Kobalt weist mit 150 Oe eine etwas höhere Koerzitivfeldstärke auf, zeigt jedoch eine sehr steile Hysteresekurve.

Auch hier spielen wahrscheinlich Verunreinigungen eine Rolle. So liegt der Metallgehalt diese Films nur bei 90 %.

Abb. 2.13. : Hysteresekurve eines Kobaltfilms, Versuchsbedingung 1, Magnetfeld parallel zur Filmebene.

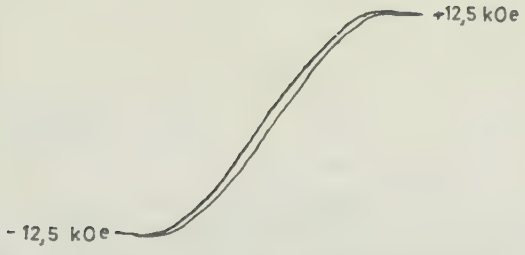


Abb.2.14. : Hysteresekurve eines Kobaltfilms, Versuchsbedingung 1 , Magnetfeld senkrecht zur Filmebene

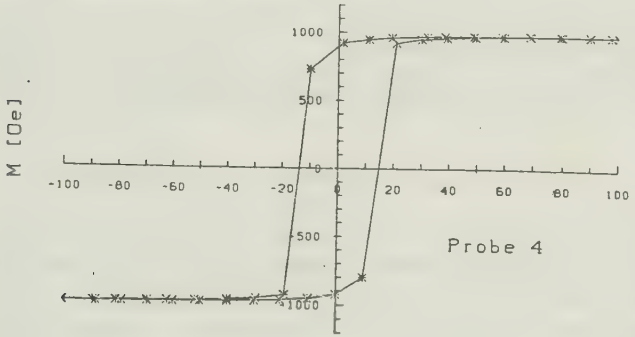


Abb.2.15. Herstellung nach 2, Kobaltfilm, Magnetfeld in der Filmebene

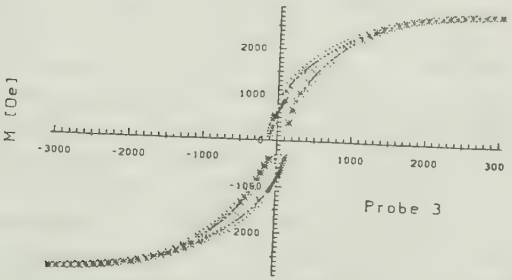


Abb.2.16.: V-Nr.3, Kobalt-Eisen-Film, Magnetfeld in der Ebene

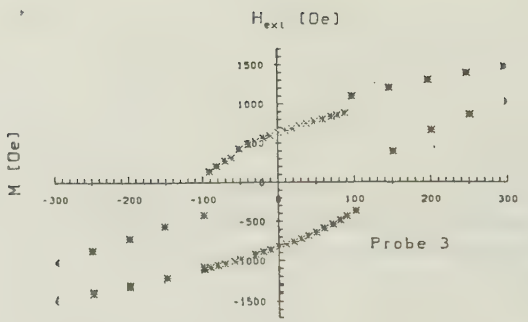


Abb. 2.17.: V-Nr.3, Kobalt-Eisen-Film, bei größerer Skalendehnung

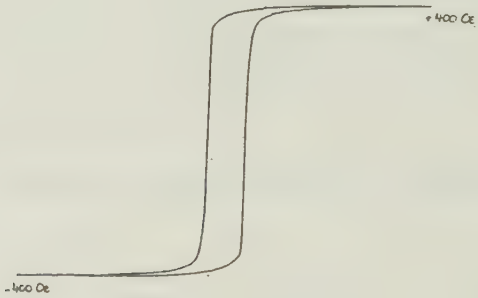


Abb. 2.18.: V-Nr.4, Nickelfilm

3. Metall- Polymerfilme

Polymere sind bekannt für ihre isolierenden Eigenschaften. Durch Beimischen von leitenden Partikeln, im allgemeinen Metallen, können sie jedoch relativ gute Leiter werden. Der Übergang zwischen Isolator und Leiter kann in vielen Fällen durch eine kritische Volumenkonzentration des Metalls im Polymer charakterisiert werden. Die Leitfähigkeit in diesen Polymeren verläuft entlang von Partikeln, die miteinander in Kontakt stehen, oder die durch sehr schmale Spalte voneinander getrennt sind. Sie kann durch viele Faktoren beeinflußt werden, so z.B. durch die Konzentration der leitenden Partikel, die Größe und Form der Partikel und die Morphologie der Matrix.

3.1. Herstellung von Metall-Polymerfilmen

Um Metall-Polymerfilme herzustellen, wird im allgemeinen einem leicht zu polymerisierenden organischen Monomer feinverteiltes Metallpulver zugegeben. Eine andere Möglichkeit ist die Zumischung einer thermisch zersetzbaren metallorganischen Verbindung (121-123). In den letzten Jahren begannen Untersuchungen über die Abscheidung von Metall-Polymerschichten unter Plasmabedingungen. Meist wurden diese Schichten durch Reaktivsputtern erzeugt. Mit dieser Methode wurden Aluminium, Gold, (124-126), Molybdän und Germanium-Fluorpolymere hergestellt (127-129) und leitende Metall-Kohlenstoffilme mit Kupfer und Nickel (130,131).
Eine andere Möglichkeit ist die Herstellung -ausgehend von metallorganischen Verbindungen- wobei zum einen der organische Rest polymerisiert zum anderen zusätzlich ein organisches Monomer zudosiert wird. So wurden Organozinn- und Organogermanium- Verbindungen im Plasma polymerisiert (132-135) , ebenso Ferrocen und Vinylferrocen (136-138). Bei der Abscheidung von Chrom-Fluor-Polymeren ausgehend von Chromhexacarbonyl (139), oder der Abscheidung von Eisen-Kohlenstoffverbindungen unter Verwendung von Eisenpentacarbonyl (140-141) wurde ein organisches Monomer zugesetzt. Bei den den meisten, der hier erwähnten Metall-Polymerfilmen wurde jedoch der Widerstand der Filme nicht gemessen.

In diesem Arbeitskreis wurde ausgehend von verschiedenen metallorganischen Verbindungen die Abhängigkeit des Filmwiderstandes vom Metallgehalt der Schichten untersucht (142). Es besteht dabei bei der Abscheidung von Metall-Polymerfilmen ausgehend von metallorganischen Verbindungen die Möglichkeit, daß neben Metallpartikeln auch metallorganische Fragmente und Verbindungen im Plasma abgeschieden werden (79).

Metall-Polymerfilme sind z.B. für die Herstellung von Solarzellen (130,131), als Elektrodenüberzüge (138) und als Absorbermaterial für elektromagnetische Strahlung von Bedeutung.

3.2. Polymerisationsprozesse im Plasma

Bei der Bildung von Polymerfilmen im Plasma werden zwei Mechanismen diskutiert, die plasmainduzierte Polymerisation und die Plasmapolymerisation.

a) Plasmainduzierte Polymerisation
Diese entspricht im wesentlichen einer konventionellen Polymerisation. Dabei werden reaktive Spezies in der elektrischen Entladung gebildet, die als Radikalstarter für die Polymerisation dienen. Dieser Mechanismus setzt voraus, daß das Ausgangsmolekül polymerisierbare Strukturen, wie z.B. olefinische Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder zyclische Strukturen, besitzt.

b) Plasmapolymerisation
Bei der Plasmapolymerisation werden in der Gasphase aus dem Ausgangsmonomer polymerisierbare Fragmente gebildet. Dies können Ionen, angeregte Moleküle oder Radikale sein.

Neben der Bildung von polymerisierbaren Fragmenten in der Gasphase, wird deren Bildung auf der Substratoberfläche diskutiert.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Abscheidung von Metall-Polymerfilmen untersucht werden, um den Widerstand der Filme über einen möglichst großen Bereich zu variieren. Zwei Möglichkeiten bestehen.
Eine metallorganische Verbindung kann so zersetzt werden, daß der organische Rest den Polymerfilm bildet, in den das Metall eingelagert wird. Dabei wird die Polymerisierungsrate des Restes durch die Versuchsbedingungen bestimmt. Man kann aber auch eine metallorganische Verbindung unter Bedingungen zersetzen, die zu einem möglichst hohen Metallgehalt führen, und ein polymerisierbares Monomer zudosieren.

Ausgangsmaterialien bei den folgenden Versuchen waren:

Dicyclopentadienyl-Nickel
Nickeltetracarbonyl+ Propen
Dikobaltoctacarbonyl + Propen

3.3. Dicyclopentadienyl-Nickel

3.3.1. Experimentelles

Ausgehend von Dicyclopentadienyl-Nickel sollte die Abscheidung von Metall-Polymerfilmen ohne Zusatz eines organischen Monomers, das im Plasma polymerisiert wird, untersucht werden.
Die Versuche wurden bei konstanter Elektrodentemperatur von 180 ^{0}C durchgeführt. Die Leistung lag in den meisten Fällen bei 50 Watt. Bei zwei Versuchen wurde mit 25 Watt (V-Nr. 2, 8), bei einem mit 100 W (V-Nr.9) gearbeitet. Variiert

wurde die Abscheidungsrate durch Veränderung der Temperatur des Vorratsgefäßes von 30 bis 70 °C. In einigen Versuchen wurde statt des üblichen Argon-Flows von 70 sccm mit einem Flow von 50 sccm gearbeitet, wobei der Druck in der Apparatur konstant gehalten wurde.

3.3.2. Auswertung der Versuche

Die höchste Abscheidungsrate von 1,3 µg/cm²min erhält man, wenn das Vorratsgefäß auf 70 °C erwärmt wird (Tab.3.1.,V-Nr.1), die geringste mit 0,1 µg/cm²min bei einer Temperatur von 30 °C. Bei einer Temperatur von 50 °C liegt die Abscheidungsrate bei 0,75 µg/cm²min, bei 45 °C bei 0,3 µg/cm²min .

Abhängig von der Abscheidungsrate erhält man unterschiedliche Nickelanteile im Film. Mit abnehmender Abscheidungsrate steigt der Metallgehalt von 44 auf 75 %. Bei diesen Versuchen wurde mit einem Flow von Argon von 70 sccm gearbeitet. Reduziert man den Argonflow auf 50 sccm, so fällt die Abscheidungsrate niedriger aus.

Trägt man den Nickelgehalt der Filme gegen die Abscheidungsrate auf, erhält man einen annähernd logarithmischen Verlauf der Kurve (Abb. 3.1.).

Bei der Bestimmung des Metallgehalts muß bei den Versuchen 3, 4 und 11 berücksichtigt werden, daß das Filmgewicht unter 100 µg lag und damit der Fehler bei der Analyse auf Nickel mindestens bei ± 5 % liegen dürfte.

Die Werte der Kohlenstoffanalysen zeigen eine große Streuung. Dies dürfte ebenfalls auf das niedrige Filmgewicht zurückzuführen sein, bei dem geringe Verunreinigungen auf der Oberfläche zu einer bedeutenden Fehlerquelle werden können.

Die Verringerung des Polymeranteils in den Filmen bei Abnahme des Massendurchsatzes und damit der Abscheidungsrate ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Desorption von Molekülfragmenten schneller erfolgt, als die Polymerbildung.

Trägt man den Widerstand logarithmisch gegen den Nickelgehalt auf, erhält man annähernd eine Gerade (Abb. 3.2.). Der Widerstand der Filme kann also über die Abscheidungsrate gesteuert werden.

Tabelle 3.1. : Abhängigkeit des Nickelgehalts von den Versuchsparametern.

V-Nr	L (W)	Ar (sccm)	% Ni	% C	Widerstand (μΩm)	Rate (μg/cm^{2}min)
1	50	70	44	50	$1{,}8 \cdot 10^6$	1,3
2	25	70	44	38	$1{,}5 \cdot 10^6$	0,85
4	50	70	59	16	$3{,}9 \cdot 10^4$	0,3
3	50	70	75	10	$2{,}5 \cdot 10^2$	0,1
6	40	70	53	18	$4{,}5 \cdot 10^5$	0,75
8	25	50	66	23	$1{,}3 \cdot 10^4$	0,22
9	100	50	61	37	$3{,}4 \cdot 10^3$	0,45
10	50	50	47	57	$6{,}8 \cdot 10^5$	0,7
11	50	50	87	36	$1{,}4 \cdot 10^4$	0,15

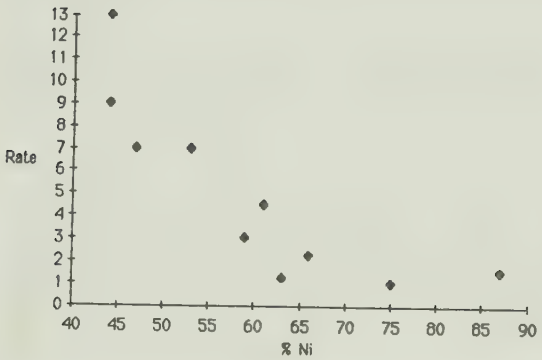


Abb. 3.1.: Abhängigkeit des Metallgehalts von der Abscheidungsrate

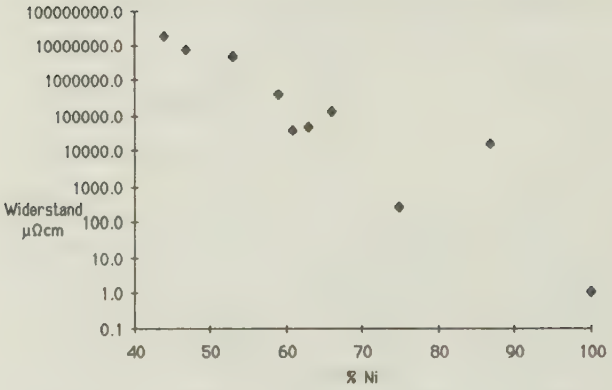


Abb.3.2.: Abhangigkeit des Widerstandes vom prozentualen Metallgehalt

Transmissions-Elektronen- Spektroskopie Untersuchungen über die Phasenbildung bei Nickel, gesputtert in Methan-Athmosphäre, zeigten bei tiefen Temperaturen die Ausbildung einer Nickelcarbidphase, während mit zunehmender Konzentration an Methan sich Nickel und Nickelcarbidphasen in Polymermatrix abscheiden. Die Nachbehandlung dieser Filme bei 400 °C führte zur Ausbildung von Nickelfilmen mit Polymerinseln, die mit wachsender Methankonzentration während der Abscheidung in einen Polymerfilm mit Nickelpartikeln überging. Dabei zeigte sich für niedrige Methankonzentrationen eine annahernd lineare Abhangigkeit des Widerstandes von der Kohlenstoffkonzentration.

Die aus Dicyclopentadienyl-Nickel hergestellten Filme weisen bei sehr geringen Metallkonzentrationen noch eine Leitfähigkeit auf. Verschiedene Faktoren können hier eine Rolle spiele, so die Zusammensetzung der Polymermatrix und die Verteilung der Partikel in dieser Matrix.

3.4. Nickeltetracarbonyl und Propen

3.4.1. Experimenteller Teil

Bei einer Leistung von 30 W und einer Elektrodentemperatur von 100 °C wurde Nickeltetracarbonyl mit einem Zusatz von 1 bis 6 sccm Propen umgesetzt. Das Nickeltetracarbonyl wurde dabei, wie in früheren Versuchen, in einem Kolben gemischt mit Argon vorgelegt. Der Flow des Gemisches wurde über ein Rotameter kontrolliert, und lag bei 5 sccm. Das entspricht einem Nickeltetracarbonylflow von etwa 0,66 sccm. Ein Versuch wurde mit reinem Propen durchgeführt (Tab. 3.2, V-Nr. 3).

3.4.2. Versuchsergebnisse

Mit zunehmendem Propenflow sinkt der Metallgehalt der Filme und der Kohlenstoffgehalt nimmt zu. Gleichzeitig steigt der Widerstand der Filme. Bei Zugabe von 1 sccm Propen liegt er bei $3{,}9 \times 10^3$ µΩcm, bei Zugabe von 2 sccm bei $8{,}4 \times 10^5$ µΩcm. Schon ab 4 sccm Propen ist der Widerstand außerhalb des Meßbereichs (Tab. 3.2.).

Tabelle 3.2. : Versuchsparameter bei der Abscheidung von Nickel-Polymerfilmen.

V-Nr	L (W)	Ar-Flow (sccm)	$Ni(CO)_4$+Ar SKT	Propen sccm	%Ni	%C
7	30	30	0,5	0	89	0
9	30	30	0,5	1	64	18
10	30	25	0,5	2	53	25
11	30	25	0,5	4	46	36
6	30	30	0,5	6	33	31
3	20	35	0,5	4	00	82

konst. Parameter: E. T.: 100 °C

Tabelle 3.3. : Widerstand und Schichtdicke

V-Nr	Schichtdicke (A)	Widerstand ($\mu\Omega$cm)	Abscheidungsrate (A/min)
7	150	140	5
9	1200 bis 1500	$3.9x10^3$	42
10	2000	$8.4x10^3$	70
11	2200 bis 3500	$>10^8$	117
6	5500	$>10^8$	183
3	4500	$>10^8$	75

Bei der Umsetzung von Nickeltetracarbonyl und Propen genügten schon geringe Mengen von Propen, damit der Widerstand außerhalb des Meßbereichs lag. Dabei spielt unter Umständen der geringere Gesamtflow eine Rolle, der zu einer längeren Aufenthaltsdauer der Gase in der Plasmazone führt, zum anderen das Verhältnis von Nickeltetracarbonyl zu Propen. Der Flow des Nickeltetracarbonyls lag bei 0,66 sccm, während der Propen-Flow von 1sccm bis 6 sccm varriiert wurde. Eine Erhöhung des Nickeltetracarbonyl-Flows war nicht möglich, da dies zur Zersetzung in der Fritte geführt hätte. Bei einer Verringerung des Propen-Flows unter 1 sccm arbeitet das automatischen Dosiergerät nicht mehr genau.

3.5. Dikobaltoctacarbonyl und Propen

3.5.1. Experimentelles

Die Versuche wurden bei einer Elektrodentemperatur von 180 °C und einer Leistung von 75 W durchgeführt. Ausgenommen davon sind die Versuche 10 und 11, bei denen bei 100 °C Substrattemperatur und einer Leistung von 50 W gearbeitet wurde. Bei allen Versuchen wurde 5 sccm Wasserstoff zugegeben, ausgenommen bei Versuch 11 (Tab.3.4.), bei dem ohne Wasserstoffzusatz gearbeitet wurde. Zusätzlich wurde ein Propenfilm bei 75 W und 180 °C hergestellt (V-Nr. 2P).
Über Ein- und Auswaage der Träger wurde die Abscheidungsrate bestimmt. Um die Leitfähigkeit der Filme messen zu können, wurde zusätzlich noch in der Mitte der Träger mit Taly-Surf die Schichtdicke bestimmt. Sie liegt bei 250 bis 350 Å/min, und ist damit wesentlich höher als bei den entsprechenden Versuchen mit Nickeltetracarbonyl. Dies dürfte vor allem darauf zurückzuführen sein, daß hier zentral in der Mitte eingeleitet wurde. Damit erhielt man Filme mit hoher Abscheidungsrate in der Mitte, deren Schichtdicken zum Rand hin kontinuierlich abnahmen.

3.5.2. Versuchsergebnisse

Mit zunehmendem Propenflow sinkt der Metallgehalt der Filme von 78 % bei 1 sccm auf 43 % bei 6 sccm. Die Filme zeigen Leitfähigkeit bis zu einem Metallgehalt von 62 %. Unterhalb dieses Wertes ist der Widerstand nicht mehr meßbar. Überraschenderweise verändert sich der Widerstand der Filme kaum bei zunehmendem Propenanteil und abnehmendem Kobaltgehalt (Abb. 3.4.). Er zeigt nur geringfügige Schwankungen im Bereich von 2,5 bis 5,2x 10^3 μΩcm. Bei Reduktion der Elektrodentemperatur auf 100 °C und der Leistung auf 50 W (V-Nr. 10) verändert sich der Metallgehalt der Filme nicht. Wasserstoffzusatz während der Abscheidung ist ohne Einfluß (V-Nr.11). Mit 62 % und 65 % Kobalt haben diese Filme in etwa denselben Metallgehalt wie Filme, die bei 180 °C und 75 W hergestellt wurden.

Tabelle 3.4: Versuchsparameter bei der Abscheidung von Kobalt-Polymer-Filmen

V-Nr	L (Watt)	E.T. (°C)	Propen (sccm)	%Co	%C	Widerstand (μΩcm)	Rate (μg/cm²min)
1	75	180	1	78	18	$2{,}5\times10^3$	5,4
2	75	180	2	72	23	$3{,}8\times10^3$	6,7
3	75	180	3	76	28	$5{,}2\times10^3$	7,5
4	75	180	4	63	38	$>10^8$	6,4
6	75	180	4	65	31	$3{,}0\times10^3$	7,9
7	75	180	6	43	51	$>10^8$	3,5
8	75	180	6	46	54	$>10^8$	8,3
9	75	180	8	48	46	$>10^8$	9,1
10	50	100	4	65	29	$2{,}4\times10^3$	7,8
11*	50	100	4	62	31	$3{,}7\times10^3$	7,6
P2	75	180	5	---	78	$>10^8$	1,7

* ohne Wasserstoffzusatz hergestellter Film

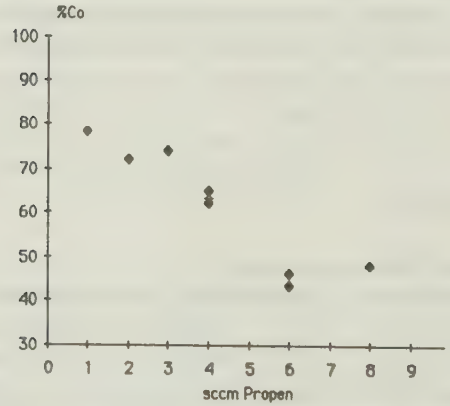


Abb. 3.3: Abhängigkeit des Metallgehalts vom Propen-Flow

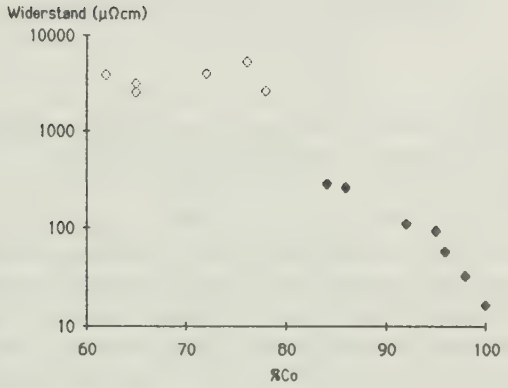


Abb. 3.4.: Abhängigkeit des Widerstandes vom Kobaltgehalt (◆ ohne Propenzusatz ◇ mit Propenzusatz)

Die geringe Änderung des Widerstandes mit zunehmendem Propenanteil kann zwei Ursachen haben. Es besteht die Möglichkeit, daß sich Polymerfilm und Kobaltfilm schichtweise abscheiden, da der Flow des Dikobaltoctacarbonyls nicht so gleichmäßig ist wie der Propenflow. Widerstandsmessungen an Schichten, die aus mit Nickel oder Kupfer beschichtetem Polystyrol hergestellt wurden und unter Druck und hohen Temperaturen geschmolzen wurden, zeigten im Bereich von 1,5 bis 1 Volumen Prozent Nickel oder Kupfer nur eine geringe Abhängigkeit des Widerstands von der Metallkonzentration (143). Unterhalb von einem Volumenprozent stieg der Widerstand rapide an. Erklärt wird dies damit, daß beim Schmelzen zwei Phasen entstehen,- eine Polymermatrix, in die eine kontinuierliche Metallphase eingelagert ist, wobei die Schichtstruktur erhalten bleibt.

Die andere Möglichkeit ist die Ausbildung einer Phase, in der die Leitfähigkeit nicht kritisch von der Filmzusammensetzung abhängt. Genaue Aussagen können darüber

jedoch nur über Transmissions-Elektronen- Spektroskopie erhalten werden.

Darauf, daß metallisches Kobalt in Polymermatrix abgeschieden wird, weisen die ferromagnetischen Eigenschaften der Metall-Polymerfilme hin (Abb.3.5)

Die magnetischen Eigenschaften von Kobaltpartikeln, die kolloidal in einer Polymermatrix verteilt sind, - wobei die Kobaltpartikel durch thermische Zersetzung von Dikobaltoctacarbonyl hergestellt wurden - ergeben für die Koerzitivfeldstärke zum einen eine Abhängigkeit von der Größe der Partikel, zum anderen von der Verteilung in der Polymermatrix (144). Für Partikel, größer 100 Å kann eine Kettenbildung festgestellt werden, die je nach Abstand der Partikel zu Koerzitivfeldstärken von 200 bis 900 Oe führt. Bei Partikeln mit einer Größe von 80 Å liegt die Koerzitivfeldstärke bei 50 bis 100 Oe. Für das Verhältnis von remanenter Magnetisierung zur Sattigungsmagnetisierung ist die Orientierung der Partikel von Bedeutung. So wird bei willkürlicher Orientierung, d.h. die Anisotropie-Richtung der Kristallite ist willkürlich orientiert, für das Verhältnis von Mr zu Ms ein Wert von 0,5 bis 0,6 gefunden, während beim Abscheiden in einem Magnetfeld eine Orientierung der Partikel erfolgt und ein Verhältnis von 0,8 bis 0,9 erhalten wird.

Die Messung der Hysteresekurve eines Films aus Versuch 2 weist eine Koerzitivfeldstärke von 50 Oe auf und ein Verhältnis von Mr/Ms von 0,13 (Abb.3.5.). Die Partikel sind also willkürlich orientiert und die Partikelgröße durfte in etwa < 80 Å sein.

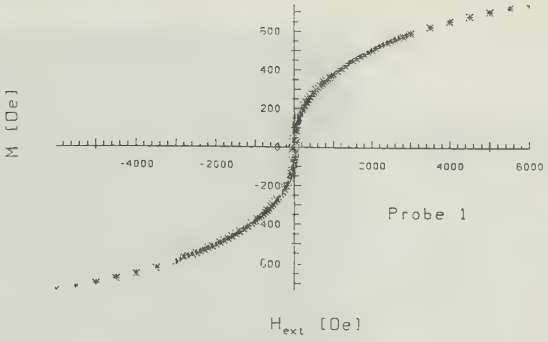


Abb.3.5.: Hystereseкurve eines Kobalt-Polymer-Films

3.6. Rasterelektronenmikroskop Aufnahmen der Polymerfilme

Rasterelektronenaufnahmen wurden sowohl von Nickel-Polymerfilmen gemacht, als auch von Kobalt-Polymerfilmen. Dabei zeigten die Nickel-Polymerfilme keine Strukturierung. Die Kobalt-Polymerfilme wiesen eine etwas rauhere Oberfläche auf. Bei den Versuchen, die mit 4 sccm Propenzusatz gebildet wurden, zeigte sich eine Blasenbildung, die zur Ablösung des Films vom Substrat führte (Abb. 3.8.). Auch Filme, die aus Nickeltetracarbonyl und Propen hergestellt wurden, lösten sich bei einem Propenzusatz von mehr als 4 sccm vom Substrat ab.

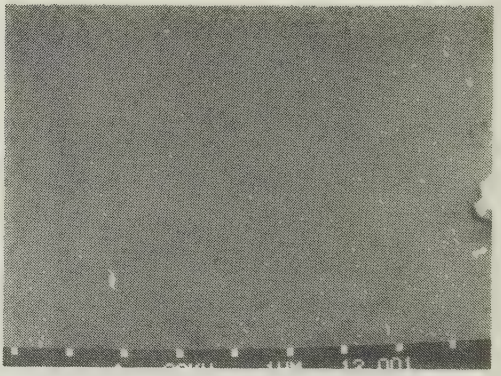


Abb.3.6.: Nickel-Polymerfilm

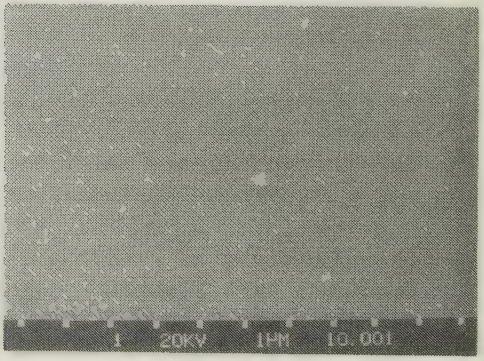


Abb.3.7.: Kobalt-Polymerfilm

3.8.: Kobalt-Polymerfilm,
der sich vom Substrat löst

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Ausgangsverbindungen

Die meisten der Ausgangsverbindungen waren käuflich zu erwerben.
Im Folgenden sind die Hersteller der Ausgangsverbindungen aufgeführt.

Nickeltetracarbonyl (MG 170,7):	BASF-Hochschullieferung
Eisenpentacarbonyl (MG 195,9):	Aldrich Chemie GmbH
Nickel (II)-acetylacetonat Hydrat (MG 256,91):	Aldrich Chemie GmbH
Kobalt(II)-acetylacetonat (MG 257,15) :	Aldrich Chemie GmbH
Eisen(III)-acetylacetonat (MG 353,18) :	Aldrich Chemie GmbH

Synthetisiert wurden Dikobaltoctacarbonyl und die Hexafluoracetylacetonate.

Die Synthese des Dikobaltoctacarbonyls erfolgte nach der Methode von R.B. King (145). Gereinigt wurde diese Verbindung durch Sublimation bei 20 °C und 0,1 Torr.

Die Hexafluoracetylacetonato- Verbindungen wurde durch Zusammenmischen einer wässrige Lösung des Liganden (EGA-CHEMIE) mit einer wässrigen Lösung des entsprechenden Metallsalzes hergestellt (49)
Zur Synthesekontrolle wurden Infrarot-, und Massenspektren aufgenommen.

2. Beschreibung der Apparatur

2.1. Der Sender

Zur Erzeugung des HF-Plasmas wird ein quarzstabilisierter dreistufiger Sender verwendet, dessen Arbeitsfrequenz bei 13,56 MHz liegt. Er liefert eine einstellbare HF- Leistung an den Leistungsverstärker, dessen Ausgangsleistung zwischen 0 und 300 W liegt. Über ein 50 Ω Koaxialkabel wird die HF- Leistung durch zwei Durchgangsmeßgeräte (Bird-Thruline Wattmeter 43) zu einem Anpassungsnetzwerk und von dort zum Tunnelreaktor oder Parallelplatten-reaktor geführt.

2.2. Tunnelreaktor

Ein Quarzrohr, das 35 cm lang ist, und einen Innendurchmesser von 1,2 cm aufweist, bildet den Tunnelreaktor. Die vom dreistufigen Sender gelieferte Hochfrequenz wird an die Spule gelegt. Entlang des gesamten Rohres liegen Glasplättchen von 0,5 auf 2 cm Größe. Der Vorratskolben wird mit einem Ölbad beheizt, der Reaktor bis zur Spule mit einem Heizband umwickelt (Abb. 2.1.).

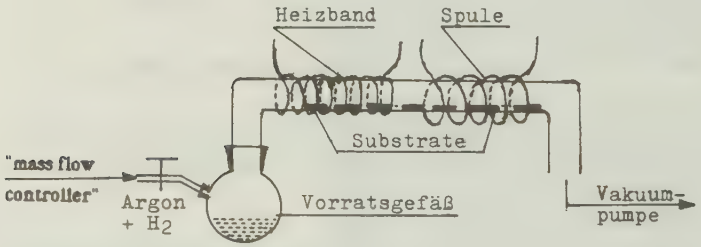


Abb.2.1.: Tunnelreaktor

2.3. Parallelplattenreaktor

Der Parallelplattenreaktor besteht aus zwei Glasglocken mit mehreren Durchführungen, die zur Befestigung der Elektroden, der Druckmeßrohre, des Thermoelements und zum Absaugen der Gase verwendet werden (Abb. 2.2.). Soll die Ausgangsverbindung von der Seite eingeleitet werden, muß eine Glaskuppel mit zusätzlicher Durchführung eingesetzt werden.
Die Hochfrequenz (13,56 MHz) wird vom Abstimmungskreis an die obere Elektrode gelegt.

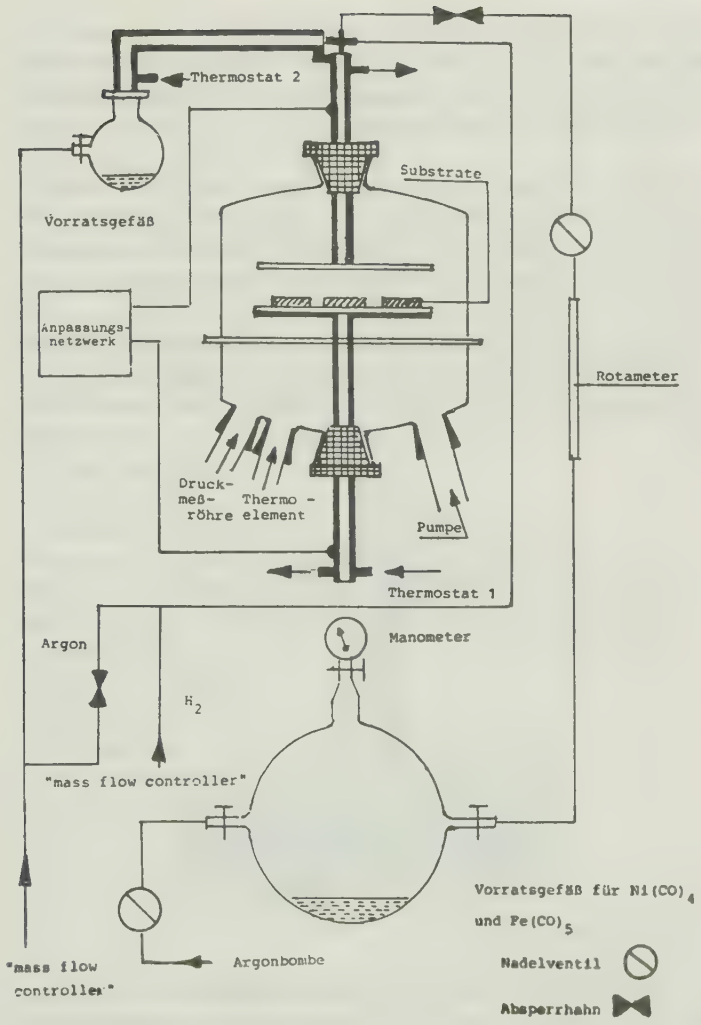


Abb.2.2. : Parallelplattenreaktor

2.3.1. Die Elektroden

Der Elektrodenabstand wird in allen Versuchen konstant bei 3 cm gehalten. Die Elektroden haben einen Durchmesser von 13 cm. Die untere Elektrode kann mit Öl thermostatisiert werden, durch die obere, die auch die leistungsführende ist, werden die Gase in den Reaktor eingeleitet.

a) Zu Beginn der Arbeit (vor allem bei der Umsetzung von Eisen(III)-hFacac) wird eine Elektrode verwendet, die aus einer perforierten Scheibe besteht. Der Gaseinlaß erfolgt durch den Elektrodenstab. Kurz oberhalb des Elektrodentellers sind in dem Stab Öffnungen, durch die die Gase in den Reaktor gelangen.

b) Bei Versuchen mit Nickeltetracarbonyl als Ausgangsmaterial wird eine Elektrode mit einer Filterfritte im Elektrodenteller verwendet. Die Elektrode bis zum Teller und die Zuleitung zur Elektrode sind mit Öl thermostatisiert (Abb. 2.3.).

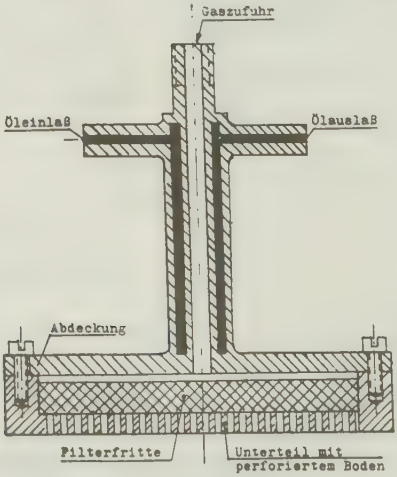


Abb.: 2.3. Elektrode mit Glasfritte

c) Bei der dritten Variante wird dieselbe Elektrode verwendet, wie in b) ; jedoch ohne perforiertem Boden und Fritte. In diesem Fall gelangen die Gase durch eine Öffnung in der Mitte der Elektrode in den Reaktor.

2.3.2. Gaszuleitung

Die Gase können zum einen durch die obere Elektrode, zum anderen seitlich durch eine Durchführung zwischen die Elektroden in den Reaktor geleitet werden. Der Gasfluß von Träger- und Reaktivgas wird über "mass flow controller" der Firma MKS kontrolliert.

Bei allen Ausgangsverbindungen, ausgenommen Nickeltetracarbonyl und Eisenpentacarbonyl, wird der Argonstrom durch den Vorratskolben geleitet. Nickeltetracarbonyl und Eisenpentacarbonyl werden in einem Vorratskolben vorgelegt und der Druck im Kolben durch Zudosieren von Argon konstant auf 720 Torr gehalten. Der Flow dieser Ausgangsverbindungen in den Reaktor wird mit einem Nadelventil gesteuert und über ein Rotameter kontrolliert. Werden mehrere Gase zur Umsetzung benötigt, so werden diese kurz vor der Elektrode zusammengemischt. In der Abbildung 2.2. ist die Anordnung der Kolben und die Gasführung dargestellt.

Das Absaugen der Gase erfolgte in einigen Versuchen mit einer Drehschieber-Pumpe der Firma LEYBOLD HEREAUS mit einer Saugleistung von 3 m^3/h, in anderen mit eine Drehschieberpumpe der Firma BALZERS mit eine Saugleistung von 100 m^3/h. Während mit der ersten Pumpe bei einem Druck von 180 mTorr nur ein Flow von 9 sccm erreicht wurde, konnte mit der D 100 ein Flow von 60 sccm erzielt werden.

Zur Druckmessung wurde eine Meßröhre der Firma LEYBOLD HEREAUS verwendet, die nach dem Wärmeleitfähigkeitsprinzip arbeitet.

2.4. Plasmalab 80

Dieser Reaktor wurde für die Nachbehandlung von Filmen und für einige Rhodiumabscheidungen verwendet.
Es handelt sich dabei um einen Industriereaktor der Firma PLASMA TECHNOLOGY, der zwei Kammern besitzt, eine Kammer für Abscheidungs-Prozesse und eine Kammer für Ätz- Prozesse. Verwendet wurde vor allem die Abscheidungskammer, deren Elektroden einen Durchmesser von 24 cm besitzen. Geerdet ist die untere Elektrode.
Die Ätz-Kammer besitzt zwei unsymetrische Elektroden, wobei hier die Leistung über die untere Elektrode eingespeist wird. Die untere hat einen Durchmesser von 17 cm, während die obere einen Durchmesser von 28,5 cm aufweist. Dies führt zur Ausbildung eines erhöhten "self-bias" an der unteren Elektrode und damit zu einem verstärkten Ionenbombardement.
Das Gas wird über die obere Elektrode in den Reaktor geleitet. Der Gasfluß wir durch " mass flow controller" der Firma MKS geregelt.
Die Vakuumanlage bestand aus einem Rootspumpenstand der Firma Edwards (Drehschieberpumpe 40 m^3/h und Walzkolbenpumpe 250 m^3/h)

3. Vorbehandlung vor Versuchsdurchführung

Vor der Versuchsdurchführung wurde die Apparatur mehrfach mit Argon gespült, um Restgase zu entfernen. Ein Reinigungsplasma im Anschluß sollte für die Desorption von Verunreinigungen, vor allem Wasser, von den Substraten und Reaktorwänden sorgen.
Die Bedingungen beim Reinigungsplasma:

Argondruck : 180 mTorr
Leistung: 100 W
Dauer : 20 min

4. Analytik

4.1. Wägung

Das Gewicht von beschichteten und unbeschichteten Substraten wurde mit einer sechsstelligen Waage der Firma Mettler bestimmt. Die Genauigkeit dieser Waage liegt bei ± 5 µg. Damit sind Angaben über den prozentualen Metallgehalt mit einem Fehler behaftet, der bei geringen Filmgewichten (< 100 µg) deutlich zum Tragen kommt.

4.2. Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

Der Metallgehalt wurde mit ein Atomabsorptionsspektrometer der Firma Philips (PYE UNICAM SP 9) bestimmt.
Die Filme wurden dazu in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst.

Filme aus	Lösungsmittel
Dikobaltoktacarbonyl Nickeltetracarbonyl Eisenpentacarbonyl Nickel(II)-acac	HNO_3
Nickeltetracarbonyl + Propen Dikobaltoctacarbonyl + Propen Eisenhexafluoracetylacetonat Dicyclopentadienyl- Nickel	H_2SO_4 + H_2O_2
Rhodiumdicarbonylacetylacetonat	H_2SO_4

Die Standards waren Titrisol von MERK und für die Rhodiumfilme Titrisol von ALDRICH GmbH. Wurde Schwefelsäure zum Lösen der Proben verwendet, mußten die Standards der Probenmatrix angepasst werden.

Die Firma ACL, Hailfingen führte die Kohlenstoffbestimmung nach der Verbrennungsmethode (LECO IR-212) durch. Der Film wird dabei mit Substrat im Sauerstoffstrom verbrannt und die Verbrennungsprodukte quantitativ bestimmt. Fehler, die bei dieser Bestimmung auftreten, sind zum einen Wägefehler, aber auch Verunreinigungen auf der Oberfläche können sich vor allem bei geringem Filmgewicht und niedrigem Kohlenstoffgehalt deutlich auswirken.

4.4. ESCA- Untersuchungen und Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen (REM)

Die ESCA-Spektren wurden von Herrn Dipl. Chem. H. Grünwald an der Universität Durham (GB) an dem Gerät KRATOS Es 300 aufgenommen.
Die REM-Aufnahmen wurden von Herrn Dipl. Phys. G. Rösch am Physikalischen Institut der Universität Tübingen an dem Gerät CAM-Bridge INSTRUMENTS Stereoscan 180 durchgeführt.

4.5. Aufnahme der Hysteresekurven

Um die magnetischen Eigenschaften von einigen Filmen zu untersuchen, wurden Hysteresekurven zum Teil bei der Firma Leybold Heraeus erstellt, zum Teil von Herrn Dipl. Phys. H. Forkl am Max- Plank-Institut für Festkörper-Forschung Stuttgart mit einem Vibrationsmagnetometer aufgenommen.
Die Proben werden mit einem System von Meßspulen in ein homogenes Magnetfeld gebracht und mit konstanter Frequenz auf und ab bewegt. Ein Vibrationsmagnetometer besteht im einfachsten Fall aus einer Feldspule, aus zwei koaxialen, starr mit der Feldspule verbundenen Induktionsspulen in ihrem Inneren und einer in Feldrichtung bewegten Probe (4.4.).
Das Vibrationsmagnetometer wird vor allem zum Vermessen von kleinen Prüflingen verwendet, wie dünnen Drähten und dünnen Filmen (146).

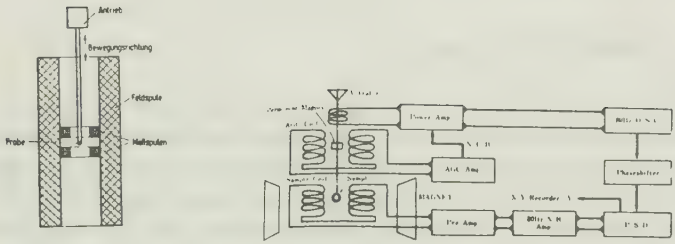


Abb.4.4. Aufbau eines Vibrationsmagnetometers (147)

4.6. Messung des Widerstands

Am einfachsten läßt sich die Leitfähigkeit nach der Vier-Punkt-Methode bestimmen. Dabei fließt durch zwei Elektroden ein Strom, während an zwei anderen Elektroden die erzeugte Spannung gemessen wird. Die Anordnung der Elektroden kann linear sein, wobei der Stromfluß durch die äußeren Elektroden erfolgt, und die Spannung an den inneren gemessen wird. Eine andere Möglichkeit ist eine quadratische Anordnung der Elektroden.
Hier wird der Strom durch zwei benachbarte Elektroden geleitet und die Spannung an den beiden anderen Elektroden abgegriffen. Bei dieser Anordnung kann der Filmwiderstand nach folgender Gleichung bestimmt werden:

$$Rs = \frac{V}{I} \cdot \frac{2\pi}{\ln 2} = 9{,}06 \cdot \frac{V}{I}$$

Das während der Arbeit verwendete Gerät besteht aus einem Meßtisch (KULICKE und SOFFA Model 331), einer Konstantstromquelle (KEITHLEY 220) und einem Voltmeter (KEITHLEY 177) . Die Elektroden haben bei diesem Gerät eine quadratische Anordnung mit einem Abstand von 0,64 cm.

4.7. Schichtdickenmessung

Die Schichtdicke wurde mechanisch ermittelt. Bei diesem Verfahren wird ein Teil des Substrats vor der Abscheidung abgedeckt und so eine Stufe im Film erzeugt. Die Höhe dieser Stufe wird mit Hilfe eines Abtastarms ermittelt. Dieser fährt auf der Oberfläche entlang und ermittelt die Vertikalauslenkung durch Vergleich mit einer Referenzfläche (im allg. das Substrat oder der Film). Das dabei erhaltene Signal wird an den Schreiber weitergegeben (148). Die Messungen wurden an einem Gerät der Firma Gould durchgeführt (GOULD Surfanalyser 150). Die Auflösung dieses Geräts beträgt 200 Å.

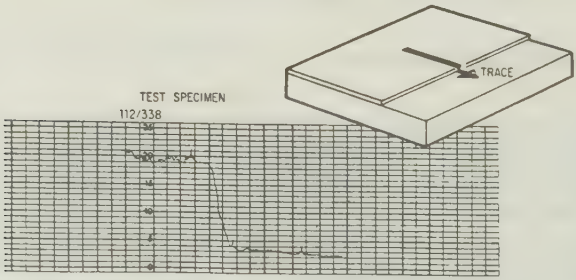


Abb. 45.: Schichtdickenmessung

Die Schichtdicke wurde auch gravimetrisch bestimmt. Man ermittelt das Filmgewicht durch Auswiegen des Trägers vor und nach der Beschichtung. Eine

über eine Fläche gemitteite Schichtdicke kann nach folgender Gleichung berechnet werden :

$$d = \frac{\text{Filmgewicht}}{\text{Fläche} \cdot \text{Dichte}}$$

Vorraussetzung dieser Methode ist die genaue Kenntnis der Dichte des Films. Da jedoch meist - abhängig von den Prozessparametern - eine unterschiedliche Filmzusammensetzung erhalten wird, ist dieses Verfahren nur für Schichten bekannter Zusammensetzung ohne großere Fehler anwendbar.

Bei metallischen Filmen wurde deshalb die Abscheidungsrate in Å/min angegeben, berechnet aus dem Filmgewicht und der Dichte, während bei Metall- Polymerfilmen und Eisen- Kobalt-Legierungen die Angaben in $\mu g/cm^2 min$ erfolgten.

ZUSAMMENFASSUNG

Mehrere metallorganische Verbindungen wurden im Plasma umgesetzt und der Einfluß einzelner Parameter wie Leistung, Elektrodentemperatur und Gasphasenzusammensetzung auf die Filmbildung untersucht. Eisen-, Kobalt-, Nickel- und Rhodiumfilme sollten hergestellt werden, wobei ein Aspekt die Abscheidung von Filmen mit möglichst hohem Metallgehalt war. Ausgangsmaterial waren zum einen die Hexafluoracetylacetonate und Acetylacetonate dieser Metalle, zum anderen einige Carbonylverbindungen.

Nickelfilme

a) Nickeltetracarbonyl

Nickelfilme wurden ohne Wasserstoffzusatz abgeschieden. Dabei zeigte sich, daß sowohl ein Einfluß der Elektrodentemperatur, als auch der Leistung auf den Metallgehalt der Filme besteht. Die Temperatur und Leistung muß ausreichend hoch sein,um eine vollständige Zersetzung des Ausgangsmaterials zu erreichen und die Desorption von unerwunschten Molekulen und Molekulfragmenten zu ermöglichen. Sie sollte jedoch gleichzeitig so niedrig sein, daß eine Bildung von Fragmenten, die eine sehr hohe Adsorptionsenergie besitzen, vermieden wird. Konkret auf die Abscheidung von Nickeltetracarbonyl bezogen, erhält man eine Zunahme des Metallgehalts mit wachsender Leistung bis ein Maximum erreicht ist. Eine weitere Leistungssteigerung führt zu einer Abnahme des Metallgehalts im Film. Die Vermutung liegt nahe, daß mit zunehmender Leistung auch vermehrt eine Abscheidung von Kohlenstoff und Kohlenstoffsuboxiden erfolgt. Je nach Wahl der Plasmaparameter war es möglich,Filme mit einem Metallgehalt von bis zu 96 % Nickel zu erhalten.

b) Nickelacetylacetonat

Trotz der Problematik des geringen Dampfdrucks dieser Verbindung konnte durch Umbau der Apparatur eine Abscheidung von Nickelfilmen auf den Substraten erreicht werden. Es zeigte sich hier eine Abhängigkeit vom Wasserstoffzusatz und der Leistung. Sehr hohe Leistung und geringer Wasserstoffzusatz verringert den Metallgehalt. Unter geeigneten Bedingungen

war es möglich, einen Metallgehalt von um die 90 % Nickel zu erreichen.

Rhodiumfilme

Als Ausgangsmaterial für die Abscheidung von Rhodiumfilmen wurde Dicarbonyl- 1.1.1.-5.5.5. -hexafluor-2.4.-pentandionato-rhodium gewählt. Bei der Umsetzung zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit von der Abscheidungsrate. Hohe Abscheidungsraten führten zu geringerem Rhodiumanteil in den Filmen. Bei einer geeigneten Wahl der Parameter war es möglich, Filme mit einem Metallgehalt von 98% Rhodium abzuscheiden, die eine Leitfähigkeit nahe dem massiven Material aufwiesen.

Kobaltfilme

Bei der Umsetzung von Dikobaltoctacarbonyl unter Plasmabedingungen ohne Wasserstoffzusatz konnten die Ergebnisse der Umsetzung von Nickeltetracarbonyl bestätigt werden. Auch hier erhält man eine Zunahme des Metallgehalts mit steigender Leistung bis zu einem Grenzwert, oberhalb von dem der Metallgehalt wieder abnimmt. Bei dieser Verbindung wurden Versuche mit Wasserstoffzusatz durchgeführt. Es zeigte sich, daß Wasserstoffzusatz die Abscheidung von Filmen ermöglicht mit einem Kobaltgehalt von annähernd 100 % und einem Widerstand der nahe dem von reinem massiven Kobalt liegt. Der Wasserstoff kann zum einen das Metall reduzieren, zum anderen den Kohlenstoff unter Bildung von Kohlenwasserstoffen aus der Plasmazone transportieren.

Eisenfilme

a) Eisenpentacarbonyl
Eisenpentacarbonyl wurde nur testweise umgesetzt, da das Ziel die Abscheidung von Legierungen aus Eisen und Kobalt war. Bei der Abscheidung von Eisenfilmen konnte ein Metallgehalt bis zu 93 % erreicht werden. Auch hier zeigt sich, daß eine Erhöhung des Wasserstoffzusatzes zu höheren Metallgehalten und großerer Homogenität der Filme führt.

b) Eisenhexafluoracetylacetonat
Ausgehend von Eisenhexafluoracetylacetonat wurden Filme erhalten, die maximal einen Metallgehalt von 55 % aufwiesen. Dabei spielt vor allem die

Übertragung von Fluor auf das Zentralatom eine Rolle. Aus ESCA-Untersuchungen geht hervor, daß das Eisen in den Filmen zum überwiegenden Teil an Fluor gebunden ist. Die Filme weisen außerdem Verunreinigungen mit Kohlenstoff und Sauerstoff auf, die auf die Polymerisation des Liganden zurückzuführen ist. Die Zugabe von Wasserstoff reduziert diese Polymerisation. Vermutlich werden aus den Fragmenten stabilere flüchtige Verbindungen gebildet.

Legierungen aus Eisen und Kobalt

Die Abscheidung von Eisen-Kobaltfilmen zeigte, daß es möglich ist, Filme herzustellen, die ein beliebiges Verhältnis von Eisen zu Kobalt aufweisen. Dabei wurde der Flow von Dikobaltoctacarbonyl konstant gehalten und der Eisenpentacarbonyl-Flow variiert. So war es möglich das Verhältniss von Eisen zu Kobalt von 1 zu 0,1 bis 1 zu 8 zu variieren.

Metall-Polymerfilme

Die Abscheidung von Metall-Polymerfilmen wurde ausgehend von Dicyclopentadienyl-Nickel, Nickeltetracarbonyl mit Propenzusatz und Dikobaltoctacarbonyl mit Propenzusatz untersucht. Der Metallgehalt der Filme war dabei vom Propen-Flow abhängig. Zunehmender Propen-Flow verringerte den Metallgehalt. Der Widerstand wies je nach Ausgangsverbindung eine andere Abhangigkeiten vom Metallgehalt auf. Dabei spielt vermutlich die Verteilung der Metallpartikel in der Polymermatrix eine Rolle.

1.) R. Hollahan, A.T. Bell, in "Techniques and Applications of Plasma Chemistry", Whiley, New York, 1974

2.) C .M. Melliar-Smith, C. J. Mogab, in "Thin Films Processes", ed by J.L. Vossen, W. Kern, Academic Press New York, 1974

3.) W. Rieder, "Plasma und Lichtbogen ", Vieweg Verlag 1976

4.) J. A. Thornton, Thin Solid Films 107, 1983, 3

5.) M. J. Rand, J. Vac. Sci. Technol. 16, 1979, 420

6.) H. F. Winters, "Topics in Current Chemistry" 94, Plasma Chemistry III, Springer Verlag, Heidelberg 1980, S. 69

7.) A. T. Bell in " Topics in Current Chemistry ", Plasma Chemistry III, 1981, 43

8.) B. Chapman in " Glow Discharge Processes ", ed. by Whiley, New York 1980, 77

9.) J. L. Vossen, J. Electrochem. Soc. 126, 1979, 319

10.) D.W. Hess, K.F. Jensen, T.J. Anderson, Reviews in Chemical Engeneering 3, 1985, 97

11.) R. F. Bunshah, Agard Lect. Ser. 1980, 2-1, 2-15

12.) P.J. Martinu, J. Mat. Sci. 21, 1986, 1

13.) F. A. Lowenheim in "Thin Film Processes", ed by J. L. Vossen, W. Kern, New York 1978

14.) W. M. Feist, S. R. Steel. ,D.W. Readley, Physics of thin Films, 1969, 237- 319

15.) D. W. Hess, Ann. Rev. Mat. Sci. 16, 1986, 163

16.) K. H. Habig, J. Vac. Sci. Technol. A 4, 1986, 2832

17.) A. Inzenhofer, Fachberichte für Metallbearbeitung 61, 1984, 105

18.) H. E. Hintermann , Galvanotech. 1981, 62

19.) S. M. Ojha, Physics of Thin Films 12, 1982, 237

20.) A. Sherman, Thin Solid Films 113, 1984, 135

21.) M. Shen, A. T. Bell, in "Plasma Polymerisation" ed. by Am. Chem. Soc., Washington 1979, 1

22.) H. Massmann, Angew. Chem. 15, 1974, 524

23.) J. Finster, A. Meisel, Tagungsberichte, Wissenschaftliche Tagung der Technischen Hochschule Karl-Marx-Stadt, Festkörperanalyse Bd. 2, 12 (1984), 353

24.) C. Kittel, " Einführung in die Festkörperphysik", Oldenbourg Verlag München 1980

25.) Ch. Weißmantel, C. Hamann, " Grundlagen der Festkörperphysik ", Springer Verlag 1980

26.) G. Y. Chin, J. H. Wernick, in Ferromagnetic Materials Vol. 2, ed by E. P. Wohlfarth, North Holland Publishing Company 1980, 65

27.) L. I. Maissel, in " Handbook of Thin Film Technologie " , ed. by L. I. Maissel, R. Glang, Mc Graw Hill Book Company, New York 1970, 13-1
28.) M. V. Rodriquez, P. J. Ficalora, Scripta Metallurgica 20, 1986, 615
29.) E. Dobierzewska-Mozrymas, Optica Applicata 15, 1985, 187
30.) H. Hoffman, J. Vancea, U. Jacob, Thin Solid Films 129, 1985, 181
31.) M.A. Angadi, L. A. Udachan, Thin Solid Films 79, 1981, 149
32.) G. Bates, in " Ferromagnetic Materials " Vol. 2, Chap. 7, Ed. Wohlfarth (North Holland), Amsterdam 1980
33.) L. W. Kirenski, " Magnetismus" , Verlag Chemie 1969
34.) F.J. Kampas,"Semiconductors and Semimetals", Vol.21, Chap. 8,1984, 153
35.) D. P. Gardoon, Coord. Chem. Rev. 4, 1969, 1
36.) P. J. Fackler Jr, Progr. Inorg. Chem. 7, 1966, 361
37.) Takahara Hanjo, Hisanori Imura, Anal. Chem. 50, 1978, 1545
38.) E.W. Berg, K.P. Reed, Anal. Chim. Acta 42, 1968, 213
39.) E. W. Berg, J. T. Trumper, J. Phys. Chem. 64, 1960, 487
40.) R. G. Charles, M. A. Pawlikowski, J. Phys. Chem. 62, 1958, 440
41) E.W. Berg, J.T. Trumper, Anal. Chim. Acta 32, 1965, 245
42.) E. W. Berg, F. R. Hartlage, Anal. Chim. Acta 43, 1969, 312
43.) R.L. van Hemert, L.B. Spendlov, R.E. Sievers, J. Electrochem. Soc. 112, 1965, 1123
44.) H. Prakash, Prog. Cryst. Growth Charact. 6, 1983, 371
45.) L. A. Ryabova, in " Topics in Current Material Science 7, S. 590, ed. by E. Kaldis, North Holland Publishing Company 1981
46.) Hideaki Itoh, Tadshitaked, Shigeharu Noka, J. Mat. Sci. 21, 1986, 3677
47.) J. C. Viguie, J. Spitz, J. Electrochem. Soc. 122, 1975, 585
48.) J. B. Mooney, S. B. Radding, Ann. Rev. Mat. Sci. 12, 1982, 81
49.) K. Dobelhofer, W. Dürr, J. Electrochem. Soc. 127, 1980, 1041
50.) N. Morosoff, R. Haque, J. Vac. Sci. Technol. A3, 1985, 532
51.) A.L. Clobes, M.L. Morris, R.D. Koob, J. Am. Chem. Soc. 1969, 3087
52.) N.H. Turner, R.J. Colton, Anal Chem. 54, 1982, 293 R
53.) N.H. Turner, B.I. Dunlap, R.J. Colton, Anal. Chem. 56, 1984, 373 R
54.) N.H. Turner, Anal Chem. 58, 1968, 153 R
55.) G.K. Wertheim, in " Electron Spectroscopy, Theory, Thechniques and Applications ", ed. by C.R. Brundle, A.D. Baker, Academic Press New York 1978, 259
56.) E. Kay, A. Dilkes, J. Vac. Sci. Technol. 16, 1979, S. 428
57.) C.W. Miller, D.H. Karweik, T. Kuwana, Anal. Chem 53,1981, 2319
58.) M. Kasrai, D.S. Urch, J. Chem. Soc. Farad. Trans. 75/2, 1979, 1522

59.) D.T. Harvey, R.W. Linton, Anal Chem. 53, 1981, 1684

60.) C D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics Division, Perkin Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota 1979

61.) C. Oehr, Diss Tubingen 1987

62.) A. L. Clobes, M. L. Morris, Org. Magn. Spect. 5, 1971, 633

63.) H. F. Holzklaw, L.L. Lindvedt, H. E. Baumgarten, R. G. Parker, M. M. Bursey, P. F. Rogerson, J. Am. Chem. Soc. 91, 1969, 3774

64.) N. Niihomi, K. Yanagiharu, in "Plasma Polymerization", ed. by M. Shen, A.T. Bell, Wasgington 1979, Kap.6, 87

65.) G. Haas, J. Opt. Soc. Am. 72, 1982, .27

66.) M.E. Browning in Precious Metal. Proc. Int. , Prec. Met. Int. Conf. 8th, 1984, 147

67.) R.L. van Hemert, L.B. Spendlov, R.E. Sievers, J. Electrochem. Soc. 112, 1965 ,1123

68.) F.A. Lowenheim, in "Thin Film Processes", ed. by J.L. Vossen, W. Kern, Academic Press New York 1978, S.209

69.) M.P. Delplancke, P. Delcambe, L. Binst, M. Jardinier-Offergeld, F. Bouillon, Thin Solid Films 143, 1986, 43

70.) A. J. Perry, N.J. Archner, Agard Lect. Ser. No 106 mat. coat. tech. 1980, 4/1-16

71.) N. Laegreid, G.K. Wehner, J. Appl. Phys. 32,1961, 365

72.) A.C. Jesse, J.M. Ernesting, D.J. Stufkens, K. Vrieze, Thermochim. Acta 25, 1978, 69

73.) J. Friedrichs, J. Gahde, Acta Polymerica 31, 1980, 52

74.) N. Morosoff, R. Haque, J. Vac. Sci. Technol. A2, 1984, 2098

75.) N. Morosoff, D. L. Patel, Thin Solid Films 117, 1984, 2098

76.) D. M. Wronge, D. W. Hess, Plasma Processing Proceedings, ed. by R. G. Frieser, C. J. Mogab, Pennington 1981, 43

77.) D. R. Seecrist, J. D. Mc Kenzie, Ceramic Bulletin 45, 1966, 784

78.) J. P. Lauriat, J. Appl. Cryst. 8, 1967, 175

79.) N. Morosoff, D. L. Pastel, Inorg. Chim. Acta 83,, 1984, 137

80.) L. Mond, L. Langer, F. Quincke, J. Chem. Soc. 57, 1980, 749

81.) D. Boettger, F. Fetting, Chem. Ing. Tech. 12, 1962, 834

82.) D.P. Krinkin, D.M. Rudkovskii, Zhurnal Prikladnoi Khimii 38, 1963, 1670

83.) L.W. Owen, Metallurgia April 1959, 165

84.) L.W. Owen, Metallurgia Mai 1959, 227

85.) V.G. Syrkin, Yu. G. Kir'yanov, Zhurnal Prikladnoi Khimii 43, 1970, 1068

86.) R. Kapplan, N. Bottka, J. Appl. Phys. Lett. 41, 1982, 927

87.) J. S. Foord, K.B. Jackman, Surf. Sci. 171, 1986, 197

88.) P. J. Walsh, N. Bottka, J. Electrochem. Soc. 131, 1984, 444
89.) B. A. Tsylov, Poroshkovaya Metallurgiya 101, 1971, 21
90.) A.M. Verblovskii, A.C. Rotinyan, Zhurnal Prikladnoi Khimii 33, 1960, 102
91.) J. Phillips, B. Clausen, J. A. Dumesic, J. Phys. Chem. 84, 1980, 1814
92.) A. D. Berry, D. J. Brown, R. Kaplan, E. J. Cukauskas, J. Vac. Sci. Technol. A4, 1986, 215
93.) J. A. Connors, Topics in Current Chemisrty 71, 1977, 71
94.) H. Schafer,"Chemische Transportreaktionen", Verlag Chemie, Weinheim 1982
95.) U. Bardi, P. Tiscioni, G. Rovida, J. Appl. Surf. Sci. 27, 299 (1986)
96.) A.J.H.M. Kock, J.W. Geus, Prog. Surf. Sci. 20, 165 (1985)
97.) R. Rosci, F. Ciccacci, R. Memeo, C. Mariani, L. S. Caputi, L. Papagno J. Catalysis 83, 19 (1983)
98.) Gmelin, " Handbuch der anorganischen Chemie ", Erganzungswerk zur 8. Auflage, Bd. 16, Nickel-organische Verbindungen Teil 1, 200
99.) A. G. Gilbert, K. G. P. Sulzmann, J. Electrochem. Soc. 121, 1974, 832
100.) Gmelin, " Handbuch der anorganischen Chemie ", Erganzungswerk zur 8. Auflage, Bd. 6, Kobalt- Organische Verbindungen Teil 2, 49
101.) "Handbook of Chemistry and Physics", ed by R.C. Weast, CRC Press, Cleveland 1976
102.) D. R. Baer, M. T. Thomas, Appl. Surf. Sci. 22, 1986, 150
103.) R. Miranda, J. M. Rojo, Vacuum 34, 1984, 1069
104.) D. C. Hartmann, W. E. Hellingsworth, J. S. Winn, J. Chem. Phys. 72, 1980, 833
105.) J. S. Winn, Farad. Symp. of the Royal Society of Chemistry, 1980, 102
106.) R. E. Winters, R. W. Kiser, Inorg. Chem. 3, 1964, 699
107.) S. M. Schildcrout, G. A. Pressly, F. E. Stafford, J. Am. Chem. Soc. 80, 1967, 1617
108.) F. K. Mc Taggart, "Plasma Chemistry in Electrical Discharges ", ed. by Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1967
109.) G. Heber, " Einfuhrung in die Theorie des Magnetismus", Akademische Verlagsgesellschaft Wiesbaden 1983
110.) S. Veprek, J. Cryst. Growth 17, 1972, 101
111.) L. I. Maissel, R. Glang, " Handbook of Thin Film Technologie ", Mc. Grow-Hill Book Company, New York 1970, 13-5
112.) Satoshi Kawai, Ryuzo Ueda, J. Electrochem. Soc. 122, 1975, 32
113.) Ye. V. Shtol' ts, M. Ya. Gen, A. N. Marten'yanov, I. V. Platte, Ye. A. Fedorova, Fiz. metal. metalloved 34, 1972, 982
114.) J. K. Howard, J. Vac. Sci. Technol. A4, 1986, 1
115.) A. Feuerstein, M. Mayr, IEEE Trans. Magn. Mag-20, 1984, 51

116.) Sun-ichi Iwasaki, IEEE Trans. Magn. Mag-20, 1984, 657
117.) K. Röll, J. Vac. Sci. Technol. A4, 1986, 14
118.) Shigezo Tochihara, Progress in Organic Coatings 10, 1982, 195
119.) A. H. Eltouky, J. Vac. Sci. Technol. A4, 1986, 539
120.) Toshiyuki Suzuki, IEEE Trans. Magn. Mag-20, 1984, 675
121.) T.W. Smith, D. Wychik, J. Phys. Chem. 84, 1980, 1621
122.) S. Reich, J. Polym. Sci. 21, 1983, 869
123.) C.H. Griffiths, M.P. O' Horo, T.W. Smith, J. Appl. Phys. 50, 1979, 7108
124.) L. Martinu, H. Biedermeier, Plasma Chemistry and Plasmaprocessing 5, 1985, 81
125.) L. Martinu, H. Biedermeier, Vacuum 36, 1986, 477
126.) E. Kay, A. Dilkes, D. Seybold, J. Appl. Phys. 51, 1980, 5678
127.) E.Kay, A.Dilkes, U. Hetzler, J. Macromol. Sci. Chem. , A 12, 1987, 1393
128.) E. Kay, A. Dilkes, J. Vac. Sci. Technol. 16, 1979, 428
129.) L. Martinu, H. Biederman, J. Zermek, Vacuum 35, 1985, 171 und 447
130.) C. Craig, G.L. Hardning, Thin Solid Films 101, 1983, 97
131.) M. Sikkens, Sol. Energ. Mat. 6, 1982, 403
132.) R.K. Sadhir, W.J. James, Thin Solid Films 97, 1982, 17
133.) R.K. Sadhir, H.E. Saunders, J. Vac. Sci. Technol. A3, 1985, 2093
134.) E. Kny, L.L. Levenson, W.J. James, J. Phys. Chem. 84, 1980, 1653
135.) R. J. Novak, F.A. Schultz, M. Umana, R. Lam, R.W. Murray, Anal. Chem. 52, 1980, 315
136.) S.D. Phaedke, Thin Solid Films 48, 1978, 319
137.) S.D. Phaedke, K. Sathianandan, R.N. Karekar, Thin Solid Films 51, 1978, L19
138.) M.F. Dautartas, J.F. Evans, J. Electroanal. Chem. 109, 1980, 301
139.) R.K. Sadhir, Org. Coat. Appl. Polym. Sci. Proc. 47, 1982, 323
140.) N. Morosoff, Thin Solid Films 117, 1984, 33
141.) N. Morosoff, D.L. Patel, Org. Coat. Appl. Polym. Sci. Proc. 47, 1982, 318
142.) H. Suhr, A. Etspüler, E. Feurer, C. Oehr, Eingereicht zur Veröffentlichung
143.) N. Narkis, J. Jacubowicz, A. Vaxman, A. Marmur, Polym. Eng. Sci. 26, 1986, 139
144.) J.R. Thomas, J. Appl. Phys. 37, 1969, 2014
145.) R. B. King, " Organometallic Syntheses ", Vol. 1, Academic Press New York 1965, 98
146.) J. A. Gerber, W. L. Burnister, D. J. Sellmyer, Rev. Sci. Inst. 53, 1982, 691
147.) F. A. Kohlrausch, "Praktische Physik", Band 2, 1984, S. 640
148.) W. A. Plinskin, S. J. Zanin in " Handbook of Thin Film Technologie" , ed. by L. I. Maissel, R. Glang, Mc Graw Hill Book Company, New York 1970, 11-30
149.) H.E. Evans, P.P. Jenninger, Trans. Faraday Soc. 61, 2153 (1965)

Lebenslauf

Name	Angelika Etspüler
Geburtstag	28.01.58
Geburtsort	Freiburg / Brsg.
Eltern	Walter Etspüler
	Gertrud Etspüler, geb. Zugelder
1964-1967	Besuch der Grundschule in Freiburg/ Brsg.
1967- 1976	Gymnasium in Freiburg/ Brsg.
1976	Abitur
1976-1978	Chemiestudium an der Universitat Konstanz
Februar 1979	Vordiplom in Chemie an der Universität Konstanz
Seit 1979	Studium der Chemie an der Eberhard- Karls- Universität
Juli 1983	mündliche Hauptdiplomprüfung
August 1983 bis Marz 1984	Diplomarbeit unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H. Suhr Thema: Plasmaumsetzung von fünfgliedrigen Dicarbonsäureanhydride
Marz 1984	Diplom Chemie
April 1984 bis Oktober 1987	Dissertation unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Suhr Thema: Plasmaunterstützte Abscheidung von Eisen-, Kobalt-, Nickel- und Rhodiumfilmen aus metallorganischen Verbindungen

Meine akademischen Lehrer waren

in Konstanz:	M. Boldt, J. Brickmann, H. Brintzinger, U. Brühlmann, E. Daltrozzo, J. Hübner, G. Huttner, W. Hutzenlaub, J. Jochims, J. Maetzke, W. Pfleiderer, R. Weber
in Tübingen:	E. Bayer, W. Braun, H. Eckstein, G. Gauglitz, G.Hafelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, G. Jung, S. Kemmler-Sack, E. Lindner, I.P. Lorenz, G. Pausewang, A. Rieker, W. Rundel, V. Schurig, F F. Seelig, H. Stegmann, J. Strähle, H. Suhr, W.Voelter, W. Zeil